FEB 17 1926

1925. No. 12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 111.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung

Inhalt.

Seite

C. Willgerodt: Über Hinderungen und Förderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod 353

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung 368

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

A. Kötz und K. Richter: Über das Δ^2-Cyclohexenol-1 und das Δ^2-Cyclohexenon-1 373

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Über Hinderungen und Förderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Von

C. Willgerodt.

(Eingegangen am 27. Oktober 1925.)

I. Hinderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Im Jahre 1896 stellte Erwin Rupp[1]) das Hexajodbenzol, C_6J_6, dar und fand bei Chlorierungsversuchen, daß diese Verbindung in kein Jodidchlorid überzuführen war. Diese Tatsache war um so auffallender, als das Hexajodbenzol 91,37% Jod und nur 8,63% Kohlenstoff enthält, und das freie Jod, wenn es mit Chlor behandelt wird, leicht in das Jodtrichlorid, JCl_3, übergeht. Überdies hatte Willgerodt aus dem Monojodbenzol[2]), C_6H_5J, das Phenyljodidchlorid, $C_6H_5.JCl_2$, und aus dem p-Dijodbenzol[3]), $C_6H_4J^{(1)}J^{(4)}$, ebensowohl das p-Jodmonojodidchloridbenzol, $C_6H_4J^{(1)}JCl_2^{(4)}$, als auch das p-Dijodidchloridbenzol, $C_6H_4(JCl)_2$, erhalten können. Weiter gelang es auch demselben Forscher im Verein mit Desaga[4]), aus dem m-Dijodbenzol, $C_6H_4J^{(1)}J^{(3)}$, die analogen Jodidchloride zu gewinnen; und ohne Hindernis ließen sich alle erhaltenen Jodidchloride in die dazu gehörigen Jodoso- und Jodoverbindungen umsetzen.

Licht über die Ursache, daß sich das Hexajodbenzol nicht chlorieren und somit in keine Verbindung mit mehrwertigem Jod überführen läßt, wurde durch eine Arbeit verbreitet, die Willgerodt und Simonis[5]) mit dem m-p-Dijodtoluol, $C_6H_3(CH_3)^{(1)}J^{(3)}J^{(4)}$, ausführten. Bei dieser Arbeit erwies es sich, daß beim Chlorieren des o-Dijodtoluols in abgekühlten

[1]) Ber. **29**, 1630 (1896).
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 155 (1886).
[3]) Ber. **27**, 1790 (1894).
[4]) Ber. **37**, 1301 (1904).
[5]) Ber. **39**, 279 (1906).

Lösungen immer nur ein Monojodidchlorid, niemals aber ein Dijodidchlorid entstand, und daß jenes auf keinerlei Weise in eine Jodoso- oder Jodoverbindung überzuführen war. Aus diesen Daten geht hervor, daß sich zwei zueinander orthogelagerte Jodatome in einer aromatischen Verbindung dermaßen beeinflussen, daß nicht mehr alle Verbindungen mit mehrwertigem Jod gebildet werden, die entstehen, wenn die Jodatome in Meta- oder Parastellung zueinander stehen.

Aus dem vorstehenden ersieht man zunächst, daß die vicinale Lage und die Zahl der Jodatome bei der Hinderung chemischer Reaktionen eine große Rolle spielen. Als die eigentliche Grundursache der Hinderungen dürfte aber wohl die Zahl der Elektronen[1]), welche die Atome umgeben, anzusehen sein. Da nun im Hexajodbenzol je ein Jodatom durch zwei andere Jodatome begrenzt wird, ist es leicht einzusehen, daß nicht ein einziges dieser Jodatome Chlor aufzunehmen vermag, weil die Gesamtheit ihrer Elektronen die Chloratome, welche ebenfalls mit Elektronen begabt sind, abstoßen werden. Bei keinem Jodatom des Hexajodbenzols ist deshalb die Bildung eines Jodidchlorids denkbar.

Bei dem Orthodijodtoluol werden die beiden nebeneinanderliegenden Jodatome vorzüglich durch sich selbst, kaum aber durch die sie begrenzenden Wasserstoffatome beeinflußt werden. Die Abweisung des Chlors ist somit in diesem Falle schwächer als beim Hexajodbenzol; es läßt sich deshalb noch ein Monojodidchlorid bilden. Sobald dieses aber entstanden ist, stehen ein Jodatom und ein Jodidchloridradikal, $\leftarrow JCl_2$, in Orthostellung zueinander und letzteres wird die Chloraufnahme des zweiten Jodatoms verhindern: dies dürfte der Grund sein, weshalb sich das (3,4)-Dijodtoluol in keine Dijodidchloridverbindung überführen läßt.

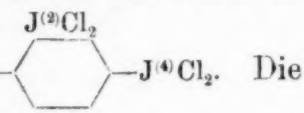
Der Grund dafür aber, daß sich das erhaltene Jodjodid-

---

[1]) Auf Grund unserer jetzigen Atomlehre bestehen die Atome aus einem positiven Atomkern, der von negativen Elektronen umgeben ist. Je größer das Atomgewicht der Elemente ist, desto größer ist auch die Zahl der Atomelektronen und ihre hindernde Wirkung. In der folgenden kleinen Tabelle ist die Zahl der Elektronen (Ordnungszahlen) in Klammer hinter jedem Atomsymbol angegeben:

J (53), Br (35), Cl (17), F (9), O (8), N (7), C (6), H (1).

chloridtoluol weder in eine Jodoso-, noch in eine Jodoverbindung verwandeln läßt, dürfte der sein, daß die Jodelektronen, die mit einer weit geringeren Elektronenmenge beladenen und leichteren Sauerstoffatome leichter abzustoßen vermögen als die Chloratome. Weiter kommt aber hier auch noch die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs in Betracht. Denkt man sich die Atome räumlich, dann müssen die beiden an einem Sauerstoffatom sich befindenden Valenzen an zwei voneinander getrennte Stellen des Jodatoms herantreten, was durch die vorhandenen Elektronen verhindert werden dürfte.

Über Tri-, Tetra- und Penta-jodbenzole liegen nur wenige, unvollkommene Arbeiten vor; es wäre aber zu wünschen, daß diese Jodverbindungen bald vollständig bearbeitet würden, damit wir noch einen tieferen Einblick in das Wesen der oben beleuchteten Reaktionen erhalten würden. Willgerodt[1]) chlorierte schon im Jahre 1892 das as-Trijodbenzol, $C_6H_3J_3^{(1,2,4)}$ und erhielt ein Chlorid, das beim Analysieren 25,6% Chlor ergab. Auf das Joddijodidchloridbenzol berechnen sich 23,75%, auf das Trijodidchloridbenzol dagegen 31,8% Chlor. Wenngleich also die Analyse weit besser auf ein Di- als auf ein Trijodidchloridbenzol stimmte, wurde zu jener Zeit das gechlorte Produkt für das as-Trijodidchloridbenzol angesprochen unter der Annahme, daß eine unreine, noch nicht vollkommen chlorierte Substanz analysiert worden sei. Nachdem dann aber durch die Arbeiten von Rupp über das Hexajodbenzol und von Willgerodt-Simonis über das as-m-p-Dijodtoluol der Beweis geliefert worden war, daß Hinderungen bei der Chlorierung aromatischer Jodverbindungen eintreten können, ist es notwendig geworden, die Angaben in den Ber. **25**, 3494 (1892) dahin zu berichtigen, daß beim Jodidchlorieren des as-Trijodbenzols als höchstgechlortes Produkt nicht ein Tri-, sondern nur ein Dijodidchlorid entstehen kann, weil das dritte Jodatom an der Chloraufnahme nicht teilnehmen wird. Es bildet sich vielmehr durch die Ortholagerung zweier Jodatome nur ein Dijodidchlorid und zwar das 1-Jod-2,4-dijodidchloridbenzol,  . Die Elektronen der beiden Jodid-

[1]) Ber. **25**, 3494 (1892).

chloridradikale der 2,4-Stellung verhindern also die Chloraufnahme an dem Jodatom (1).

Das s-Trijodbenzol, $C_6H_3J_3^{(1,3,5)}$, wurde von Willgerodt und Waldemar Ernst[1]) aus dem s-Nitrodijodbenzol dargestellt. Beim Chlorieren des s-Trijodbenzols entstand mit Leichtigkeit das s-Joddijodidchloridbenzol. Ob auch das s-Trijodidchloridbenzol erhalten werden kann, wurde jenerzeit nicht festgestellt; sollte es nicht entstehen können, dann wäre damit der Beweis geliefert, daß zwei Jodidchloridradikale selbst dann die Chlorierung des dritten Jodatoms am Benzol verhindern können, wenn sie auch zu demselben in Metastellung stehen.

Die Tetrajodbenzole und das Pentajodbenzol sind noch nicht untersucht worden.

Von Chlorjodverbindungen wissen wir bis jetzt, daß die Chloratome weit schwächer hinderlich bei der Darstellung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod wirken als die Jodatome. Es ist dies wohl begreiflich, weil ein Jodatom mit 53, ein Chloratom aber nur mit 17 Elektronen umgeben ist. Es war deshalb nicht verwunderlich, daß nicht nur das Meta- und Para-chlorjod-, sondern auch das Orthochlorjodbenzol sämtliche Verbindungen mit mehrwertigem Jod ohne jede Hinderung bilden lassen.

Auch Dichlorjodbenzole veranlassen noch keine Hinderung der Reaktionen.

Das von Willgerodt und Böllert[2]) untersuchte 1-Jod-2,4-dichlorbenzol, und das von Willgerodt und Landenberger[3]) bearbeitete 1-Jod-2,5-dichlorbenzol ließen sich ohne jegliche Hinderung in die dazugehörigen Verbindungen mit mehrwertigem Jod überführen.

Von Trichlorjodbenzolen wurden untersucht von Kuhlmann[4]) das 1-Jod-3,4,5-trichlorbenzol und von Wilcke[5]) das 1-Jod-2,4,5-, sowie auch das 1-Jod-2,4,6-trichlorbenzol. Mit einer einzigen Ausnahme lieferten diese drei Trichlorjodbenzole alle Verbindungen mit mehrwertigem Jod, nur das s-Trichlorjodbenzol konnte in keine Jodoverbindung über-

[1]) Ber. **34**, 3406 (1901). [2]) Ber. **43**, 2641 (1910).
[3]) Dies. Journ. [2] **71**, 540 (1905).
[4]) Freiburger Dissertation 1900, S. 24. [5]) Ber. **43**, 2746 (1910).

geführt werden: alle angestellten Versuche, dieses zu erhalten, waren erfolglos, jedenfalls aus dem Grunde, weil zwei Chloratome zu dem Jod in Orthostellung stehen und das dritte Chloratom dazu die Parastellung einnimmt. Wilcke hat weiter auch noch das 1-Jod-2,3,4,6-tetrachlorbenzol und das Pentachlorjodbenzol bearbeitet und festgestellt, daß diese so hoch gechlorten Verbindungen kein Jodidchlorid mehr zu bilden vermögen. Löst man das Tetra- oder auch das Pentachlorjodbenzol in Chloroform auf und leitet Chlor in die Lösungen, so fällt kein Jodidchlorid aus, sondern man erhält schließlich jodfreie, starkriechende Öle. Es ist also in beiden Polychlorjodbenzolen das Jod durch Chlor substituiert worden, und es haben sich dann durch weitere Chlorierung höher gechlorte Verbindungen gebildet, die nicht weiter untersucht wurden.

Ein sehr interessantes Ergebnis wurde von Willgerodt[1]) und Robert Meyer[2]) bei der Bearbeitung des s-Jodpseudocumols, $C_6H_2(CH_3)_3^{(1,2,4)}J^{(5)}$, festgestellt. Die drei Methylgruppen waren bei vorsichtiger Chlorierung kein Hindernis zur Entstehung des Jodidchlorids, und aus diesem konnte dann auch leicht die Jodoso- und die Jodoverbindung erhalten werden. Sobald aber die Chloroformlösung des s-Jodpseudocumols bei der Chlorierung nicht genügend gekühlt wird, addiert sich das Chlor nicht an das Jod, sondern es werden die beiden am Benzolkern noch gebundenen Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt und es entsteht das p-Dichlor-s-jodpseudocumol, $C_6Cl_2^{(3,6)}(CH_3)_3^{(1,2,4)}J^5$. Dieses 6fach substituierte Benzol ist genau wie das Hexajodbenzol von Rupp vollständig unfähig, ein Jodidchlorid zu bilden, wenngleich man in ihm eine p-Dichlorjodverbindung, wie auch das s-Jodpseudocumol erkennen kann, die doch beide, wie bereits gezeigt wurde, sämtliche Verbindungen mit mehrwertigem Jod leicht aus sich darstellen lassen. Der Grund der Reaktionslosigkeit des p-Dichlor-s-jodpseudocumols liegt also in der resultierenden Gesamtwirkung der Elektronen des Jods und des mit ihm verbundenen Trimethyldichlorphenylradikals.

---

[1]) Ber. 27, 1903 (1894).
[2]) Ann. Chem. 385, 341 (1911).

Die Untersuchungen der Jodbrombenzole führten zu folgender Erkenntnis: Meta[1])- und Para[2])-brombenzol liefern ohne Störung sämtliche Verbindungen mit mehrwertigem Jod und dasselbe gilt auch für das p-Dibromjodbenzol, $C_6H_3J^{(1)}Br_2^{(2,5)}$, wie Willgerodt und Theile[3]) bewiesen haben. Ein anderes Resultat erhielten Willgerodt und Frischmuth[4]) bei der Untersuchung des v-m-Dibromjodbenzols, $C_6H_3J^{(1)}Br_2^{(2,6)}$. Das Jodidchlorid und die Jodosoverbindung entstanden in diesem Falle noch ohne Hindernis. Alle Versuche aber, das v-m-Dibromjod**o**benzol zu erhalten, schlugen fehl.

Wird die Jodosoverbindung mehrere Stunden auf 50—60° erwärmt oder mit Wasserdämpfen erhitzt, so wird das v-m-Dibromjodbenzol zurückgebildet. Und bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf das Jodidchlorid entsteht nicht das v-m-Dibromjod**o**benzol, sondern der Jod**oso**körper, der stark mit v-m-Dibromjodbenzol verunreinigt ist. Die Elektronen der beiden in Orthostellung zum Jod stehenden Bromatome hindern in diesem Falle die Entstehung der Jodoverbindung, wie auch das s-Trichlorjodobenzol durch die drei Chloratome, die zum Jod die (2,4,6)-Stellung einnehmen, nicht darstellbar ist.[5]) Tetrabromjodbenzole, sowie das Pentabromjodbenzol sind bis jetzt noch nicht bearbeitet worden.

Außer den Halogenatomen vermögen auch zusammengesetzte Radikale, die in aromatischen Jodverbindungen vorhanden sind, in manchen Fällen Hinderungen der Entstehung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod veranlassen. Eine ganz hervorragende Rolle spielen in dieser Hinsicht die Nitroradikale und zwar ebensowohl durch ihre Stellung zum

---

[1]) Ber. **26**, 1947 (1893).

[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 158 (1886).

[3]) Dies. Journ. [2] **71**, 553 (1905).

[4]) Dies. Journ. [2] **71**, 562 (1905).

[5]) Im Widerspruch zu den vorstehenden, von uns erhaltenen Resultaten stehen die Ergebnisse, die John McCrae [Chem. Ztschr. **1899**, I, 277 und Journ. Chem. Soc. **73**, 691 (1899)] bei der Bearbeitung des s-Tribromjodbenzols, $C_6H_2J^{(1)}Br_3^{(2,4,6)}$, erhalten hat. Ihm gelang es, außer dem Jodidchlorid und der Jodosoverbindung auch das s-Tribromjod**o**benzol beim Destillieren der Jodosoverbindung mit Wasser darzustellen.

Jod, als auch durch ihre Zahl. Nach Willgerodts Forschungen lassen sich Ortho[1]-, Meta[2]- und Para[3]-**mono**nitrojodbenzole ohne Hinderungen in Jodidchloride, Jodoso- und Jodoverbindungen überführen.

α-Dinitrojodbenzol[4]), $C_6H_3J^{(1)}(NO_2)^{(2)}(NO_2)^{(4)}$, ist dadurch gekennzeichnet, daß es kein Jodidchlorid mehr bilden läßt. Die vollständige Hinderung dieser Reaktion wird bedingt durch die gemeinsame Wirkung der Elektronen der beiden Nitrogruppen. Waldemar Ernst[5]) stellte fest, daß das s-Nitrodijodbenzol, $C_6H_3J^{(1)}(NO_2)^{(3)}J^{(5)}$, nur ein Jodidchlorid, eine Jodoso- und eine Jodoverbindung liefert. Alle Versuche, ein Dijodidchlorid darzustellen, waren vergeblich.

Die Ursache dieser Hinderung liegt in der gemeinsamen Wirkung des Nitro- und des Jodidchloridradikals, die stark genug ist, die Addition von Chlor an das in der Metastellung zu den beiden Radikalen stehenden Jodatom nicht zuzulassen.

Gustav Wiegand[6]) fand bei der Bearbeitung des p-Jodphenyl-as-m-dinitrophenyläthers, $J^{(4)}.C_6H_4.O^{(1)}.C_6H_3(NO_2)_2^{(2,4)}$, daß sich beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Äthers ein sehr beständiges Jodidchlorid ausscheidet, das sich nicht allein in die Jodoso-, sondern auch fast quantitativ in die Jodoverbindung überführen läßt. Die Wirkung der Elektronen des α-Dinitrophenylradikals, $^{(1)}\leftarrow C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}$, reicht also nicht aus, die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod bei dem Äther zu hindern.

Der p-Jodphenylpikryläther, $J^{(4)}C_6H_4.O.C_6H_2(NO_2)_3^{(2,4,6)}$, dagegen läßt nur noch die Bildung des Jodidchlorids zu. Alle Versuche, zu dem Jodoso- und Jodoäther zu gelangen, waren vergeblich. Die Hinderung der Entstehung dieser beiden Jodsauerstoffverbindungen ist der Pikrylgruppe zuzuschreiben, in der zwei Nitroradikale in Ortho- und das dritte in Parastellung zum Äthersauerstoffatom stehen. Der Einfluß der Elektronen dieser drei Nitrogruppen ist so groß, daß sich ihre Wirkung über die Äthersauerstoffbrücke und die Phenylgruppe bis zu

---

[1]) Ber. **26**, 1809 (1893). [2]) Ber. **26**, 1311 (1893).
[3]) Dies. Journ. [2] **33**, 160 (1886); Ber. **26**, 362 (1893).
[4]) Dies. Journ. [2] **33**, 160 (1886).
[5]) Ber. **34**, 3406 (1901).
[6]) Ber. **42**, 3763 (1909).

dem Jodatom erstreckt und dieses dermaßen beeinflußt, daß es keinen Sauerstoff aufzunehmen vermag.

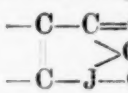
II. Förderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Im Laufe der Geschichte der hierher gehörigen Verbindungen hat sich herausgestellt, daß die Förderungen solcher Reaktionen auf verschiedenen Wegen erfolgen können.

I. Förderungen der Oxydation des Jods von o-Jodcarbonsäuren:

a) Verwendet man zu der Oxydation eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung, so ist die Carbonylgruppe das einzige Beförderungsmittel der Oxydation des Jods, und es vollziehen sich nacheinander folgende Prozesse:

1. Oxydation des Jods zur Jodosogruppe, ←JO, und
2. Addition des entstandenen Jodosoradikals zur Carboxylgruppe zu einem basischen Hydroxyjodsalze, das einen festgefügten heterocyclischen fünfgliedrigen Ring enthält, der aus drei Kohlenstoffatomen, einem Sauerstoff- und einem Jodatom besteht, wie man aus folgender Formel ersehen möge:

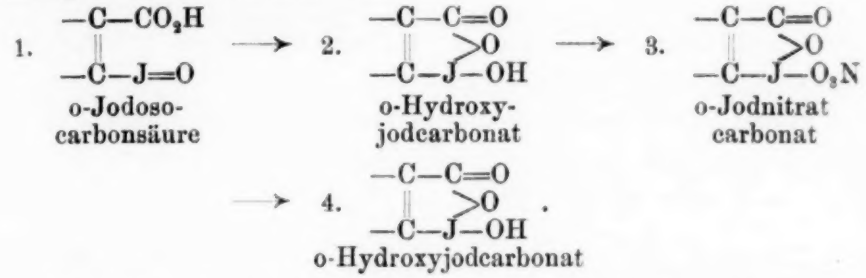


b) Verwendet man dagegen zur Oxydation der o-Jodcarbonsäuren rauchende Salpetersäure, dann wird die Oxydation der orthogelagerten Jodatome nicht allein durch die Carboxylgruppe, sondern auch durch die Salpetersäure[1]) gefördert. Bis zur Reindarstellung der o-Hydroxyjodsalze vollziehen sich dann nacheinander die folgenden vier Prozesse, wie man aus den weiter unten angegebenen Formeln ersehen mag:

1. Bildung der Jodosocarbonsäure durch Oxydation des Jods der o-Jodcarbonsäure.
2. Umsetzung der Jodososäure in das basische Carbonat (o-Hydroxyjodcarbonat).
3. Entstehung des Nitrats[2]) durch Umsetzung des basischen Carbonats mit Salpetersäure.

[1]) Dies. Journ. [2] **49**, 480 (1894). [2]) Dies. Journ. [2] **49**, 480 (1894).

4. Entstehung des Hydroxyjodcarbonats durch Umsetzung des Nitrats mit Wasser:



Von den durch Oxydation von o-Jodcarbonsäuren erhaltenen Verbindungen mit mehrwertigem Jod sei folgendes erwähnt:

V. Meyer und W. Wachter[1]) stellten schon im Jahre 1892 die „o-Jodosobenzoesäure", „$C_6H_4(CO_2H).JO$", durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf o-Jodbenzoesäure dar. Durch weitere Forschungen über die erhaltene Verbindung wurde dann aber sowohl von V. Meyer als auch von C. Willgerodt[2]) später erkannt, daß die o-Jodosobenzoesäure keine Jodosogruppe, ←JO, mehr enthält, daß ihr vielmehr die Formel $C_6H_4.CO_2—J—OH$ zukommt, daß in ihr also ein o-Hydroxyjodbenzoat vorliegt, ein basisches Salz, das man auch mit dem Namen o-Hydroxyjodphenylformiat bezeichnen kann. H. Kretzer[3]) erhielt bei der Oxydation der Monochlortrijodbenzoesäure, $C_6HCl^{(3)}J_3^{(2,4,6)}(CO_2H)^{(1)}$, sowohl bei Verwendung rauchender Salpetersäure, als auch von angesäuerter Kaliumpermanganatlösung das Chlordijodhydroxyjodbenzoat, $C_6HCl^{(3)}J_2^{(2,4)}.CO_2—J—OH$. Alle Versuche, eine Dijodososäure zu erhalten, waren erfolglos.

C. Willgerodt und Rudolf Gartner[4]): Kocht man o-Jod-p-nitrobenzoesäure mit rauchender Salpetersäure so lange, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen hat, und gießt die Lösung darauf in Eiswasser, dann wird das p-Nitro-o-hydroxybenzoat, $C_6H_3(NO_2)^{(4)}.CO_2^{(1)}—J^{(2)}—OH$, abgeschieden.

[1]) Ber. **25**, 2612 (1892).

[2]) Dies. Journ. [2] **49**, 468 (1894) und Chemie in Einzeldarstell. Bd. VII, S. 134 u. 135.

[3]) Ber. **30**, 1943 (1897). [4]) Ber. **41**, 2820 (1908).

Heinrich Gümbel[1]) erhielt eine „o-Jodoso-?nitrobenzoesäure“ (Nitro(?)-o-hydroxyjodbenzoat), $C_6H_3(NO_2)?.CO_2—J—OH$, durch 3 stündiges Erhitzen der o-Jodbenzoesäure mit Salpeter-Schwefelsäure auf 135—140°.

Konrad Bode[2]) fand beim Studium der o- und m-Jodphthalsäure, daß sich die „o-Jodosophthalsäure“, d. h. das saure o-Hydroxyjodphthalat, $C_6H_3(CO_2H)^{(1)}.CO_2{}^{(2)}–J^{(3)}–OH$, bilden läßt, wenn man 1 g o-Jodphthalsäure in 10 ccm rauchender Salpetersäure einträgt und die durch Reiben erhaltene Lösung auf einem Wasserbade auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf Eis gegossen. Nach einstündigem Stehen ist die Ausscheidung der „Jodosoverbindung“ fast quantitativ. — Wird m-Jodphthalsäure ebenso behandelt wie die o-Jodverbindung, so erhält man keine Jodososäure, sondern nur eine geringe Menge eines Nitrokörpers.

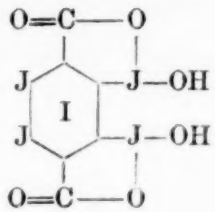
Albert Grahl[3]) stellte die „4-Jodoso-iso-phthalsäure“, $C_6H_3(CO_2H)^{(1)}.CO_2{}^{(3)}—J^{(4)}—OH$, in der Weise dar, daß 10 g gepulverte 4-Jodisophthalsäure unter Kühlung mit Eis in 100 g rauchende Salpetersäure eingetragen und die Lösung mit Eiswasser versetzt wurde. Das ausgeschiedene saure 4-Hydroxyjodisophthalat wird aus viel heißem Wasser umkrystallisiert.

Heinrich Abbes[4]) oxydierte die Jodterephthalsäure sowohl mit rauchender Salpetersäure als auch mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumpermanganat zur „Jodosoterephthalsäure“, $C_6H_3(CO_2H)^{(4)}.CO_2{}^{(1)}—J^{(2)}–OH$.

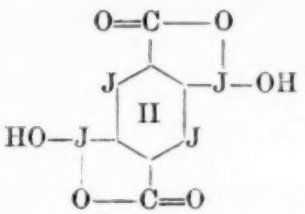
Jakob Lütgens[5]) hat durch Versuche festgestellt, daß Tetrajodterephthalsäure, $C_6(CO_2H)_2{}^{(1,4)}J_4{}^{(2,3,5,6)}$, in „Dijodosodijodterephthalsäure“ (Dijod-dihydroxyjod-terephthalat), $C_6J_2(—CO_2—J—OH)_2$, übergeht, wenn man das Ausgangsmaterial fein pulvert und mit einem großen Überschuß von rauchender Salpetersäure eine Stunde im lebhaft kochenden Wasserbade erwärmt; das so erhaltene, sehr unreine Rohprodukt wird durch Umwandlung in das Natriumsalz gereinigt.

[1]) Ber. **26**, 2473 (1893).
[2]) Heidelberger Dissertation von 1898.
[3]) Ber. **28**, 86 (1895).
[4]) Ber. **26**, 2951 (1893).
[5]) Ber. **29**, 2833 (1896).

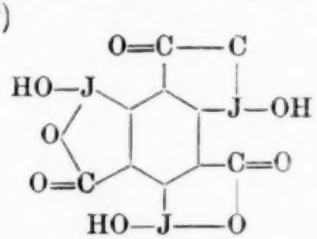
Welche Struktur dieser hochinteressanten Verbindung zukommt, ist nicht festgestellt. Höchstwahrscheinlich können sich die beiden folgenden isomeren Verbindungen bilden:



und

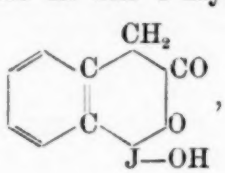


In der Formel I stehen sowohl die beiden Jodatome, als auch die beiden Hydroxyjodgruppen in Orthostellung einander gegenüber. In der Formel II dagegen nehmen sowohl die beiden Jodatome als auch die Hydroxyjodgruppen die Parastellung ein. Jodidchloride sind von der Tetrajodterephthalsäure nicht erhalten worden, sie werden sich auch wohl aus dem Grunde nicht bilden lassen, weil jedes Jodatom durch die Elektronen eines in vicinaler Stellung stehenden Jodatoms und einer Carboxylgruppe beeinflußt wird. Die „Dijoddijodosoterephthalsäure“ kann somit nur durch die Oxydationsmethode V. Meyers dargestellt werden; und deren Wichtigkeit wird sich weiter zeigen, wenn man mit Hilfe dieser Methode die Trijodtrimesinsäure, $C_6(CO_2H)_3^{(1,3,5)}J_3^{(2,4,6)}$, durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in das Trihydroxyjodtrimesinat („Trijodosotrimesinsäure“)



überführen kann.

Und weiter noch führt V. Meyers Entdeckung der „Jodosobenzoesäure“ (o-Hydroxyjodphenylformiat) auf den Gedanken, auch andere o-Jodphenylcarbonsäuren, wie z. B. die o-Jodphenylessigsäure, $C_6H_4.J(CH_2.CO_2H)$, zu oxydieren mit rauchender Salpetersäure, um sie in das o-Hydroxyjodphenylacetat,



überzuführen, wodurch man eine heterocyclische Verbindung erhalten würde, deren sechsgliedriger Ring aus vier Kohlenstoffatomen, einem Sauerstoff- und einem Jodatom bestände. Sollte die vorgeschriebene Oxydation in diesem Falle nicht gelingen, so dürfte man sein Ziel wohl mit Hilfe des Jodidchlorides erreichen können, das man nur mit Wasser[1]) umzusetzen brauchte.

II. Förderung der Oxydation des Jods von Meta- und Parajodcarbonsäuren durch rauchende Salpetersäure oder auch durch rauchende Salpeter–Schwefelsäure:

S. Allen[2]) und V. Meyer-Askenasy[3]) erhielten die p-Jodoso-m-nitrobenzoesäure durch Oxydation von Jodbenzoesäure mit rauchender Salpetersäure. Nachdem sie die in Lösung gehende Säure so lange kochten, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hatte, wurde sie in Eiswasser gegossen. Die sich ausscheidende Jodososäure wurde schließlich durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Die vier sich bei vorstehender Arbeit vollziehenden Prozesse sind:

1. Nitrierung des Ausgangsmaterials,
2. Jodosobildung,
3. Bildung des Jodosonitrats,
4. Bildung der p-Jodoso-m-nitrobenzoesäure durch Umsetzung des Nitrats mit Wasser:

$$C_6H_3(CO_2H)^{(1)}(NO_2)^{(3)} . J(O_3N)_2^{(4)} + H_2O = C_6H_3(CO_2H)^{(1)}(NO_2)^{(3)} . J{=}O^{(4)} + 2HNO_3 .$$

Edmund Kloeppel[4]): m-Jodoso-nitro(?)-p-toluylsäure, $C_6H_2(CO_2H)^{(1)}(JO)^{(3)}(CH_3)^{(4)}(NO_2)(?)$, entsteht, wenn man m-Jod-p-toluylsäure mit viel roter, rauchender Salpetersäure so lange kocht, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Das entstehende Jodosonitrat wurde mit Eiswasser umgesetzt.

Albert Grahl[5]) konnte die m-Jodosoisophthalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2^{(1,3)}(JO)^{(5)}$, durch Oxydation nicht darstellen. Um vom Jodidchlorid aus zu dieser Verbindung zu gelangen, be-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **49**, 478 (1894).
[2]) Ber. **26**, 1739 (1893). [3]) Ber. **26**, 1368 (1893).
[4]) Ber. **26**, 1733 (1893). [5]) Ber. **28**, 84 (1895).

handelte er dieses mit reiner[1]), konzentrierter Natronlauge und erwärmte schließlich das Reaktionsgemisch. Es ist sicher, daß durch die konzentrierte Lauge das Chlor des Jodidchlorids sogleich abgespalten wurde unter Bildung von unterchlorigsaurem Natrium.[2])

Konrad Bode[3]) vermochte ebenfalls auf keinerlei Weise eine m-Jodosophthalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2^{(1,2)}(JO)^{(4)}$, zu erhalten.

Bei der Behandlung der m-Jodphthalsäure mit rauchender Salpetersäure wurde nur eine geringe Menge eines Nitrokörpers erhalten, und auch bei der Oxydation des Ausgangsmaterials mit Kaliumpermanganatlösung, angesäuert mit verdünnter Schwefelsäure, konnte er sein Ziel nicht erreichen.

Behandelte er die m-Jodidchloridphthalsäure mit verdünnter Natronlauge, dann wurde die m-Jodphthalsäure zurückgebildet.[2])

III. Förderung der Darstellung von Aryl-jodaryl-jodo(i)niumverbindungen durch Einwirkung von gekühlter konzentrierter Schwefelsäure auf Jodosoverbindungen.

V. Meyer und Chr. Hartmann[4]) stellten die erste hierher gehörige Verbindung, das Phenyl-jodphenyljodoniumhydroxyd dar, indem sie Jodosobenzol in kleinen Portionen in einen großen Überschuß gut gekühlter konzentrierter Schwefelsäure eintrugen. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann weiter von außen mit Eis gekühlt und durch Eintragen von Eisstückchen verdünnt, eine Zeitlang stehen gelassen und darauf von dem entstandenen Harze abgegossen und schließlich filtriert.

Die Prozesse, die sich bei vorstehender Arbeit nacheinander vollziehen, dürften die folgenden sein:

1. Das Jodosenbenzol setzt sich mit der konzentrierten Schwefelsäure zu einem sauren Sulfat um:

$$C_6H_5JO + 2HO{-}SO_3H = C_6H_5J:(O{-}SO_3H)_2 + H_2O.$$

---

[1]) Auf die Reinheit der Lauge kommt es in diesem Falle nicht an, sondern auf starke Verdünnung.

[2]) Ber. **27**, 2328 ff. (1894).

[3]) Heidelberger Dissertation 1898.

[4]) Ber. **27**, 427 (1894).

2. Ein anderer Teil des Jodosobenzols geht durch die sich entwickelnde Reaktionswärme in Jodobenzol und Jodbenzol über:

$$2C_6H_5JO = C_6H_5 . JO_2 + C_6H_5 . J.$$

3. Das saure Phenyljodososulfat setzt sich mit dem Jodobenzol in der Weise um, daß sich das saure Phenyljodphenyljodoniumsulfat neben Schwefelsäure und Sauerstoff bildet:

$$C_6H_5J:(O—SO_3H)_2 + C_6H_5 . JO_2 = (C_6H_5)(C_6H_4J):J(O—SO_3H) + H_2SO_4 + O_2.$$

4. Das Harz, das sich durch die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure und den sich entwickelnden Sauerstoff auf die Massen gebildet hatte, wurde nicht weiter untersucht.

5. Um der entstandenen Jodoniumverbindung, die sich in der verdünnten Schwefelsäure gelöst befand, habhaft zu werden, wurde die Lösung mit Jodkaliumlösung versetzt und das Jodid ausgefällt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4J \end{matrix}\!\!>\!J—O—SO_3H + KJ = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4J \end{matrix}\!\!>\!J—J + K—O—SO_3H .$$

6. Das so erhaltene Jodoniumjodid wird mit feuchtem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser umgesetzt, wodurch die Jodoniumbase in Lösung geht und Jodsilber ausgeschieden wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4J \end{matrix}\!\!>\!J—J + Ag—OH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4J \end{matrix}\!\!>\!J—OH + AgJ.$$

7. Die stark alkalisch reagierende Jodoniumbase kann alsdann mit Leichtigkeit auf ihre Salze verarbeitet werden.

IV. Förderungen der Darstellung von Diaryljodo(i)niumverbindungen durch Einwirkung von Kali- oder Natronlauge, wie auch von feuchtem Silberoxyd auf ein Gemisch gleicher Moleküle von Jodoso- und Jodoverbindungen.

Die ersten Verbindungen dieser Art, das Diphenyljodo(i)niumhydroxyd und -Jodo(i)niumchlorid, $(C_6H_5)_2$:JCl, sind entstanden bei der Darstellung des Jodosobenzols aus dem Phenyljodidchlorid mit Natronlauge. Je nach der Konzentration

der Lauge, die verwendet wird, können sich die folgenden beiden Umsetzungen vollziehen:

1. α) $C_6H_5.JCl_2 + 2NaOH = C_6H_5.JO + 2NaCl + H_2O.$

β) $C_6H_5.JCl_2 + 2NaOH = C_6H_5J + NaOCl + NaCl + H_2O.$

2. Das entstandene Natriumhypochlorit oxydiert dann das Jodosobenzol zu Jodobenzol:

$$C_6H_5.JO + NaOCl = C_6H_5JO_2 + NaCl.$$

3. Durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Jodobenzol bildet sich Natriumjodat neben Wasserstoff und Phenyl, die sich beide umsetzen mit 1 Mol. Jodosobenzol zum Diphenyljodo(i)niumhydroyd:

α) $C_6H_5.JO_2 + NaOH = NaO_3J + \leftarrow C_6H_5 + \leftarrow H.$

β) $C_6H_5.J{-}O + \leftarrow H = C_6H_5{-}J{-}OH$

γ) $C_6H_5{-}J{-}OH + C_6H_5 = (C_6H_5)_2 : J{-}OH.$

4. Die entstandene Jodo(i)niumbase setzt sich um mit Natriumchlorid zum Diphenyljodo(i)niumchlorid $(C_6H_5)_2:JCl$.

Auf Grund der vorstehenden vier Prozesse ist es verständlich, daß sich beim Eindunsten der Jodosomutterlaugen neben den anorganischen Verbindungen auch schöne, weiße Krystalle des Diphenyljodo(i)niumchlorids vorfinden, die sich leicht von den übrigen Verbindungen trennen lassen.

V. Meyer und Chr. Hartmann[1]) waren es, die das Diphenyljodoniumhydroxyd in größeren Mengen darstellten durch Bearbeitung von Jodoso- und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd:

$$C_6H_5JO + C_6H_5.JO_2 + AgOH = (C_6H_5)_2 : JOH + AgO_3J.$$

Diese Arbeit hat aus dem Grunde ein Interesse, weil die erhaltene Base die erste Verbindung ihrer Art war, die analysiert und richtig erkannt wurde, und weiter auch deshalb, weil sie Anregung zur Darstellung der vielen Diaryljodo(i)niumverbindungen gegeben hat, die bis jetzt schon bekannt geworden sind.[2])

[1]) Ber. 27, 426, 502, 1592 (1894).

[2]) Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. Julius Schmidt. VII. Band: Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod von Prof. Dr. C. Willgerodt, S. 179—233.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung.

Von

Gustav Heller.

(Nach Versuchen von **Siegfried Gottfried**.)

(Eingegangen am 16. Oktober 1925.)

Durch zahlreiche Synthesen[1]) ist erwiesen, daß es bei hydrierten cyclischen Verbindungen keine besonderen Schwierigkeiten verursacht, eine Para-Bindung herzustellen. Auch scheint diese sich noch bilden zu können, wenn nur eine Kette hydriert ist[2]); doch dürfte das auf wenige Methoden beschränkt sein, da auch negative Versuche in dieser Richtung bekannt geworden sind.[3]) Im allgemeinen sind solche Ringschlüsse nicht erreichbar, wenn von aromatischen Substanzen ausgegangen wird, da für diese andere Verhältnisse in Betracht kommen.

Beim Erhitzen der p-Aminomandelsäure in wäßriger Lösung entsteht nach meiner Beobachtung[4]) ein krystallisiertes Kondensationsprodukt unter Wasserabspaltung, welches aber noch Aminocarbonsäure ist. Bei der Benzoylierung der p-Aminomandelsäure wurde eine Substanz[5]) erhalten, die N-Benzoyl-p-dioxindol sein könnte, aber nicht rein erhalten wurde und

---

[1]) Braren u. Buchner, Ber. **33**, 3453 (1900); Willstätter, Ber. **34**, 129, 3163 (1901); Perkin u. Thorpe, Soc. **79**, 729 (1901); Komppa u. Hirn, Ber. **36**, 3610 (1903); W. Königs, Ber. **37**, 3244 (1904); **38**, 3049 (1905); Perkin u. Simonsen, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 229; Löffler u. Stietzel, Ber. **42**, 124 (1909); Houben u. Pfau, Ber. **49**, 2295 (1916); Willstätter u. Bommer, Ann. Chem. **422**, 15 (1922). Bezgl. negativer Versuche vgl. Ladenburg, Ber. **30**, 1586 (1897).

[2]) Löffler u. Stietzel, Ber. **42**, 125 (1909).

[3]) Kipping, Ber. **21**, 28, 36 (1888); Manoukian, Ber. **34**, 2082 (1901).

[4]) Ber. **46**, 289 (1913). [5]) Ber. **46**, 289 (1913).

amorph war. Ferner wurde von mir[1]) gefunden, daß bei der Benzoylierung der p-Aminozimtsäure[2]) N-Benzoyl-p-pseudocarbostyril entstand. Die Verbindung war krystallinisch, ließ sich aber infolge ihrer schweren Löslichkeit nicht umkrystallisieren; da sie ferner erst bei 285° schmilzt, ist sie vielleicht als Polymeres aufzufassen.

Es sind nun Versuche mit p-Aminobenzoesäurehydrazid angestellt und zunächst Acylgruppen eingeführt worden in der Erwartung, daß sich bei der Kondensation Chinazoline oder andere ringförmige Substanzen mit Para-Bindung bilden würden[3]); das war aber nicht der Fall. Schließlich gelang es, aus dem Hydrazid selbst bei 280° Ammoniak abzuspalten und, wenn auch nur in geringer Ausbeute, eine Substanz zu erhalten, die durch neuen Ringschluß entstanden sein muß. Sie ließ sich auch umkrystallisieren, zeigte hohen Schmelzpunkt und sehr schwere Löslichkeit wie das oben erwähnte N-Benzoyl-p-pseudocarbostyril, so daß sich das Molekulargewicht nicht bestimmen ließ. Man kann also aus den bisherigen Beobachtungen schließen, daß in den Fällen, wo bei aromatischen Verbindungen eine leichte Ringbildung in der Orthoreihe erfolgt, eine solche in der Parareihe entweder gar nicht oder sehr schwer stattfindet, und daß die erhaltenen Substanzen keine Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Orthoreihe zeigen.

Abweichend davon sind das von J. v. Braun[4]) aus p-Aminochloräthylbenzol erhaltene Dihydro-p-indol und seine Derivate den Verbindungen der Orthoreihe täuschend ähnlich; sie geben aber damit Schmelzpunktsdepressionen. Bei dem aus Dihydro-p-indol durch Oxydation erhaltenen p-Indol fallen auch diese weg, so daß man nicht weiß, ob man es mit p- oder o-Indol zu tun hat (vgl. hierzu auch Holleman[5]). Es wäre jedenfalls wünschenswert, wenn Herr v. Braun seine angekündigte weitere Untersuchung ausführen würde.

---

[1]) Ber. **46**, 290 (1913).
[2]) Ber. **46**, 3981 (1913).
[3]) Dies. Journ. [2] **111**, 36 (1925).
[4]) Ber. **45**, 1274 (1912).
[5]) Chem. Zentralbl. **1915**, II, 695.

Beschreibung der Versuche.

p-Benzoylamino-benzoesäure-benzoylhydrazid.

1,5 g p-Aminobenzoesäurehydrazid[1]) wurden in 5 g Pyridin eingetragen und 1,4 g Benzoylchlorid allmählich unter Kühlung zugegeben, worauf das Hydrazid langsam in Lösung geht. Die mit verdünnter Salzsäure isolierte Substanz wird mit Sodalösung gewaschen und aus Eisessig krystallisiert; farblose Blättchen, die unter Gasentwicklung und Braunfärbung bei 262° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in warmem Alkohol, Alkali, schwer in Benzol, Ligroin und Säuren. Letzterer Umstand dürfte dafür sprechen, daß die beiden Acylreste in die zwei Aminogruppen eingetreten sind.

0,0464 g gaben 4,6 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{27}O_3N_3$:		Gefunden:
N	11,7	11,58 %.

Die Substanz blieb beim Erhitzen im Ölbade bis 260° unverändert. Durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung trat noch eine Acetylgruppe ein, ohne daß ein Ringschluß erfolgte. Die mit Wasser isolierte Substanz krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol und schmilzt unter Braunfärbung bei 226°. Ist im allgemeinen leicht löslich, auch in Alkali, schwer in Ligroin und Säuren.

0,1087 g gaben 0,2740 g CO_2 und 0,047 g H_2O.
0,0761 g „ 7,05 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_4N_3$:		Gefunden:
C	68,8	68,74 %
H	4,7	4,84 „
N	10,5	10,57 „ .

Durch Acetylieren des p-Aminobenzoesäurehydrazids in Essigester wurde eine Mono- und eine Diacetylverbindung erhalten, die sich auch nicht kondensieren ließen.

Verbindung $(C_7H_6ON_2)_x$, (p-Benzoisopyrazolon[2]).

3 g p-Aminobenzoesäurehydrazid wurden im Ölbade erhitzt. Die Ammoniakabspaltung beginnt gegen 220°, wird aber auch

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] **95**, 336 (1917).

[2]) In Anlehnung an die Bezeichnung von Thode, dies. Journ. [2] **69**, 92 (1904).

bei 280° nicht vollständig; ein Zusatz von Chinolin bringt keinen Vorteil. Die erkaltete Schmelze wird fraktioniert mit heißem Wasser ausgezogen, worin die Substanz schwerer löslich ist als das Hydrazid; sie wird aus viel Wasser in schwach braunen Nadeln erhalten, welche unter Dunklerwerden bei 312° schmelzen. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich, etwas leichter in heißem Eisessig, ferner in Säuren und Alkalien. Die alkalische Lösung wird durch Erhitzen nicht verändert, dagegen die salzsaure allmählich zersetzt. Die Verbindung enthält Krystallwasser und wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 125° getrocknet.

0,4517 g verloren 0,282 g Wasser.

Berechnet für $2C_7H_6ON_2 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,28	6,24 %.

0,1594 g gaben 0,3666 g CO_2 und 0,0677 g H_2O.
0,109 g „ 19,85 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_2$:		Gefunden:
C	62,68	62,72 %
H	4,48	4,75 „
N	20,89	20,78 „ .

Durch zweistündiges Erhitzen mit der 6—7 fachen Menge Essigsäureanhydrid wird eine Acetylverbindung erhalten, welche beim Erkalten auskrystallisiert, und mit verdünnter Salzsäure von unverändertem Ausgangsmaterial befreit wird. Aus Nitrobenzol erhält man Nadeln vom Schmp. 340°. Sie sind heiß löslich in Benzonitril, Eisessig, auch in verdünnter Natronlauge und werden erst von sehr viel verdünnter Salzsäure aufgenommen.

0,0465 g gaben 6,55 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_2$:		Gefunden:
N	15,9	15,9 %.

Die salzsaure Lösung, mit Natriumnitrit versetzt, gibt mit Soda einen roten Niederschlag, der sich im Überschuß wieder löst.

Es sind dann noch Kondensationsversuche mit p-Hydrazinobenzoesäure und Derivaten angestellt worden, die aber negativ verliefen.

p-Hydrazinobenzoesäureäthylester.

Die Substanz entsteht durch sechsstündiges Erhitzen der p-Hydrazinobenzoesäure mit der 7—8 fachen Menge absoluten

Alkohols und ein Teil konzentrierter Schwefelsäure. Man destilliert den Alkohol größtenteils ab und versetzt den Rückstand mit Äther, worauf beim Durchreiben der schwefelsaure Ester auskrystallisiert. Die mit Natriumacetat erhaltene freie Verbindung krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 118°. Ist leicht löslich.

0,0769 g gaben 10,55 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	15,56	15,79 %.

Das Acetylderivat wird durch einstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Die isolierte Substanz krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 148—149°, die im allgemeinen leicht löslich sind.

0,065 g gaben 7,2 ccm N bei 21,5° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:		Gefunden:
N	12,61	12,66 %.

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

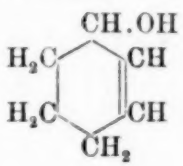
Über das Δ^2-Cyclohexenol-1 und das Δ^2-Cyclohexenon-1.

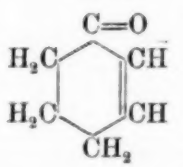
Von

A. Kötz und **K. Richter.**

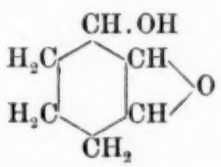
(Eingegangen am 2. November 1925.)

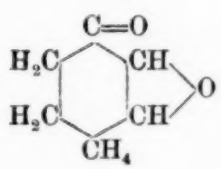
Die einfachsten Vertreter ungesättigter Alkohole und Ketone in der hydroaromatischen Chemie,

das Δ^2-Cyclohexenol-1 

und das Δ^2-Cyclohexenon-1 

dienten in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich zu Versuchen, um das

Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 

und das Cyclohexenon-1-oxyd-2,3 

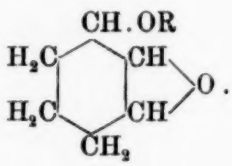
darzustellen.

Das erstmalig von Brunel[1]) beschriebene, nach den Angaben von Willstätter und Sonnenfeld[2]) durch Autoxydation

[1]) Ann. chim. phys. [8] **6**, 221.
[2]) Ber. **46**, 2956 (1913).

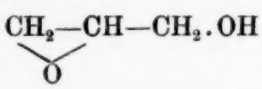
von Cyclohexen erhaltene Δ^2-Cyclohexenol-1 wurde nicht völlig rein gewonnen. Die Resultate der vorliegenden Untersuchung machen es wahrscheinlich, daß unter den Produkten der Autoxydation neben dem Cyclopentenaldehyd und der Adipinsäure auch das Δ^2-Cyclohexenon-1 auftritt. In geringer Menge dürfte es sich stets in dem als Δ^2-Cyclohexenol-1 angesprochenen Präparate befinden.

Von dem Δ^2-Cyclohexenol-1 dieser Beschaffenheit wurden der Essigsäureester und der Benzoesäureester hergestellt, um zu reinem Δ^2-Cyclohexenol-1 zu gelangen und Esteroxyde zu erhalten:

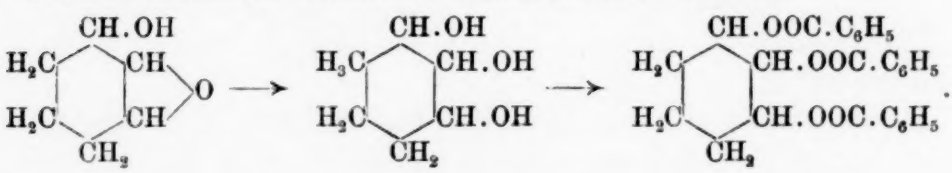


Der Essigsäureester des Δ^2-Cyclohexenols-1 fiel durch angenehm fruchtartigem Geruch auf, der Benzoesäureester durch die Trägheit seiner Doppelbindung gegenüber Kaliumpermanganat, Brom und Wasserstoff. Die Charakterisierung der Ester erfolgte durch katalytische Reduktion zu den entsprechenden Estern des Cyclohexanols.

Die Versuche, aus Δ^2-Cyclohexenol-1 mittels Benzopersäure den Oxydalkohol herzustellen, hatten Erfolg. Die Ausbeute an Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 war sehr gering. Der Oxydalkohol zeichnet sich nämlich durch außerordentlich leichte Hydratisierbarkeit aus, eine Eigenschaft, die er mit dem Glycidalkohol teilt:



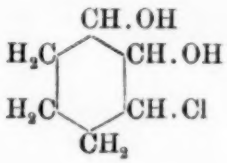
Durch Überführung in das 1,2,3-Trioxycyclohexanol und dessen Tribenzoat konnte er charakterisiert werden:



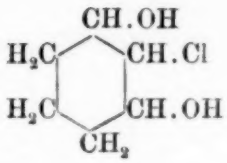
Der Essigsäureester des Δ^2-Cyclohexenols-1 verhielt sich gegen Benzopersäure indifferent.

Als zweiter Weg zum Oxydalkohol kam die Addition von unterchloriger Säure an das Δ^2-Cyclohexenol-1 in Betracht. Es war zu erwarten, daß die beiden möglichen Stellungsisomeren, das

Chlor-3-cyclohexandiol-1,2

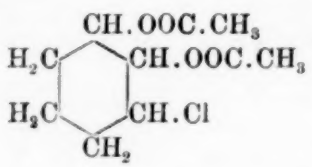


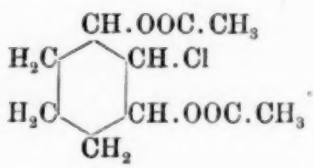
und das Chlor-2-cyclohexandiol-1,3



leicht unter Chlorwasserstoffabspaltung Oxydalkohol geben. Die Gewinnung von Chlorglykol gelang nur nach der ohne Alkali arbeitenden Methode von Reformatzky.[1])

Die Frage, ob Stellungsisomere in dem nicht destillierbaren Additionsprodukt vorlagen oder nicht, mußte sich durch Acetylierung entscheiden lassen, da die Symmetrieverschiedenheiten der beiden möglichen Diacetatmoleküle Siedepunktsdifferenzen der Ester mit Sicherheit erwarten ließen.





Es konnte jedoch nur ein Diacetylderivat erhalten werden.

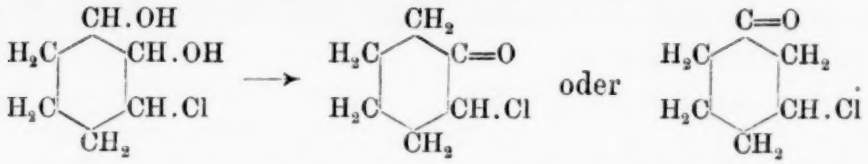
Der Beweis, welches von den beiden Chlorglykolen vorliegt, sollte auf Grund folgender Überlegungen geführt werden:

Das Chlor-3-cyclohexandiol-1,2 mußte als 1,2-Diol nach den Anschauungen von Lieben[2]) und Kondakow[3]) bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung und Umlagerung in das Chlor-2-cyclohexanon-1

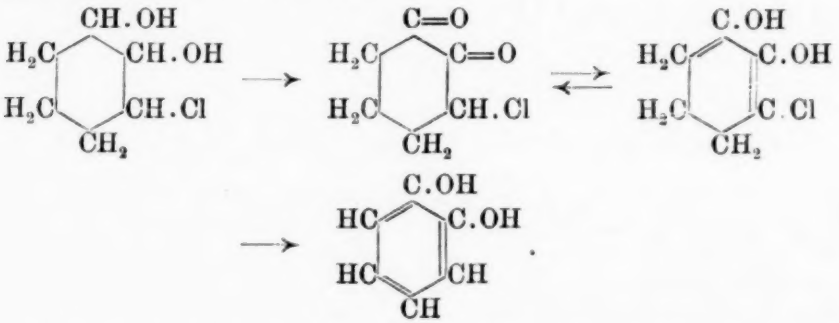
---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 396 (1889).
[2]) Monatsh. f. Chemie **23**, 60 (1902).
[3]) Dies. Journ. [2] **60**, 264 (1899).

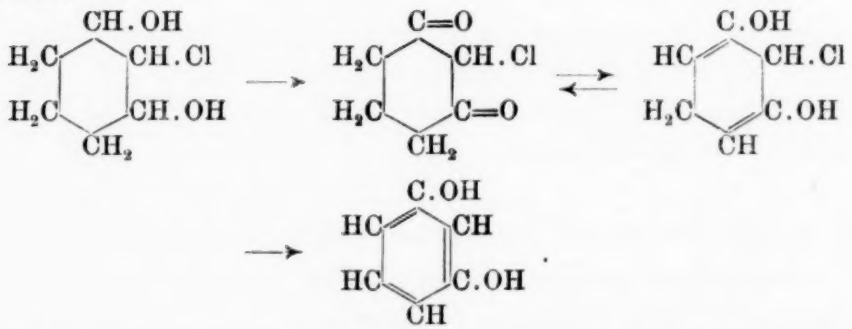
oder Chlor-3-cyclohexanon-1 übergehen, während das Chlor-2-cylohexandiol-1,3 dabei unverändert bleiben sollte.



Bei vorsichtiger Oxydation des Chlor-3-cyclohexandiols-1,2 erwartete man ein Clor-3-cyclohexandion-1,2, das als Dihydrochlorbrenzkatechin durch sein Abbauprodukt Brenzkatechin charakterisiert werden sollte.



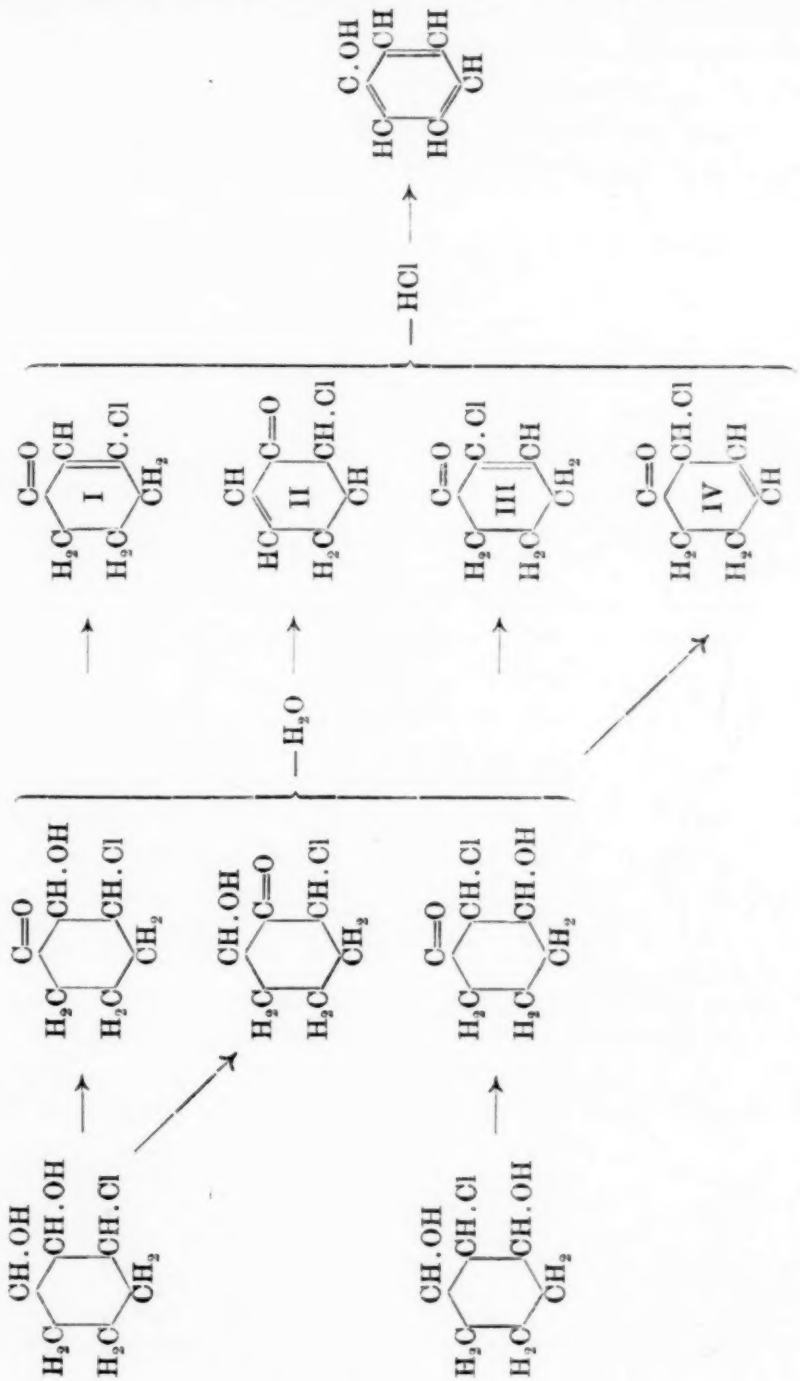
Unter denselben Bedingungen hätte das Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 Dihydrochlorresorcin und Resorcin geben müssen.



Die Versuche verliefen anders, ließen aber erkennen, daß Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 vorlag. Dafür spricht zunächst, daß mit verdünnter Schwefelsäure kein Chlorcyclohexanon gewonnen wurde.

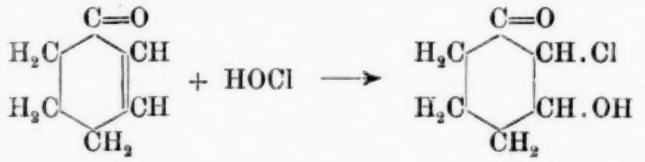
Bei den Oxydations- und Abbauversuchen wurden nicht Resorcin oder Brenzkatechin erhalten, sondern ein Chlor-1-cyclohexenon-2 und Phenol. Die Bildung dieser Produkte läßt sich unter Annahme der stufenweisen Oxydation

von Chlorglykolen zu Chlorketonalkoholen rein formal aus beiden Isomeren ableiten. Die Chlorketonalkohole liefern dann unter Wasserabspaltung Chlorketenone, die ihrerseits durch Chlorwasserstoffentzug in Phenol übergehen.

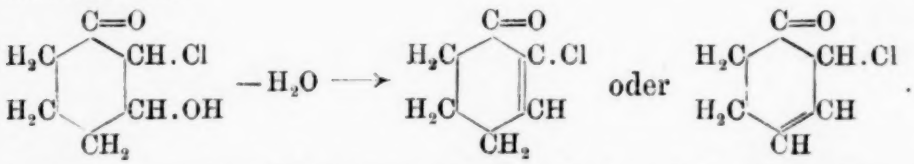


Die Leichtigkeit der Wasserabspaltung aus β-Oxyketonen spricht für die Phenolbildung aus dem Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 und somit aus dem Chlor-2-cyclohexandiol-1,3.

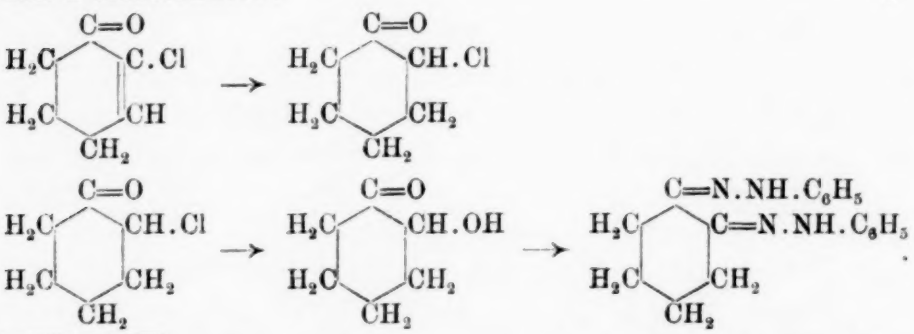
Für das Chlorhexenon kommt nur die Struktur III oder IV in Frage, denn es ließ sich nachweisen, daß es durch Wasserverlust aus dem Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 entstanden ist. Dieses β-Oxyketon konnte zwar bei den Oxydationsversuchen nicht isoliert werden, die Darstellung gelang aber durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^2-Cyclohexenon-1.



Das Produkt ist unbeständig. Es spaltet bei erhöhter Temperatur, mit verdünnter Schwefelsäure, bei den Versuchen zur Veresterung des Hydroxyls und sogar spontan nach längerem Aufbewahren Wasser ab und geht in ein Chlorhexenon über, das mit dem bei der Oxydation des Chlorglykols erhaltenen identisch ist.



Daß in ihm das Chloratom und das Carbonyl in 1,2-Stellung stehen, wurde durch Reduktion zum Chlor-2-cyclohexanon-1 ermittelt. Dieses wurde durch Überführung in das α-Oxyhexanon nach Kötz und Sirringhaus[1]) und dessen Osazon nach Kötz und Takens[2]) charakterisiert, entsprechend den Formelbildern:



[1]) Diss. Göttingen 1912, S. 31. [2]) Diss. Göttingen 1910, S. 29.

Unsicher ist die Lage der Doppelbindung im Chlor-2-ketenon-1. Aus Analogiegründen (Übergang von Aldol in Crotonaldehyd, von Hydracrylsäure in Acrylsäure) mag sie in Δ^2-Stellung zur Carbonylgruppe angenommen werden.

Die auf diese Weise experimentell bewiesene Struktur des Chlorglykols als ein Chlor-2-diol-1,3 wird bestätigt durch die analog verlaufende Anlagerung von unterchloriger Säure an Allylalkohol unter Bildung von β-Monochlorhydrin.[1])

$$CH_2{=}CH{-}CH_2.OH + HOCl \;-\; CH_2.OH{-}CH.Cl{-}CH_2.OH.$$

Erwähnung mögen hier einige Beobachtungen finden, die bei der Acetylierung des aus nicht völlig reinem Δ^2-Cyclohexenol-1 und unterchloriger Säure gewonnenen rohen Chlorcyclohexandiols gemacht wurden. Bei der Anwendung von Acetylchlorid wurden neben dem Diacetat geringe Mengen von $\Delta^{2\,(bz.\,3)}$-Chlor-cyclohexenon-1 erhalten. Dessen Bildung ist nur durch folgende Annahme zu erklären:

Im Δ^2-Cyclohexenol-1 sind geringe Mengen Δ^2-Cyclohexenon-1 vorhanden. Durch Addition von unterchloriger Säure ist hieraus das Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 gebildet worden. Dieses geht als β-Oxyketon leicht in Chlor-2-cyclohexenon-1 über. Eine nachträgliche Entstehung von Ketonen durch die Wirkung von unterchloriger Säure als Oxydationsmittel auf Δ^2-Cyclohexenol-1 oder das Chlorglykol erscheint nach den Versuchen von Reyle[2]) unwahrscheinlich. Nach Reyle werden hydroaromatische Alkohole durch unterchlorige Säure nicht zu Ketonen oxydiert. Eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch Δ^2-Cyclohexenon-1 kann nur geringfügig sein in Anbetracht folgender Umstände:

1. Die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte aus Cyclohexen erfolgte unter Anwendung eines Überschusses von Bisulfitlauge.

2. Aus dem so gereinigten Stoff ließ sich kein Semicarbazon erhalten.

3. Die Veresterungen des Δ^2-Cyclohexenols-1 lieferten durchweg gute Ausbeuten.

---

[1]) Linnemann, Ber. 7, 856 (1874).

[2]) Diss. Göttingen 1924, S. 29.

Reines Chlorglykol aus dem rohen zu gewinnen, gelang durch Umkrystallisieren oder durch Behandeln des Rohproduktes mit siedender 30 prozent. Schwefelsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation. Das Chlor-2-cyclohexenon-1 geht mit Wasserdampf über, das Chlorglykol nicht. Das letztere wird ausgeäthert, in die Diacetylverbindung übergeführt und diese durch Hydrolyse in reines Chlorglykol verwandelt.

Die übliche Methode der Überführung von Chlorhydrinen in Oxyde durch Ätzalkalien erschien im vorliegenden Fall wenig aussichtsreich. Die hohe Alkaliempfindlichkeit des Chlorglykols, die sich in Verharzungen kundtut, ließ von eingehenderen Versuchen dieser Art Abstand nehmen. Außerdem mußte der Neigung des Oxydalkohols zur Hydratisierung Rechnung getragen werden. Diese Erwägungen veranlaßten eine Reihe von Versuchen, das α-Monochlorhydrin des Glycerins, das einfachste Chlorglykol, in den entsprechenden Oxydalkohol überzuführen.

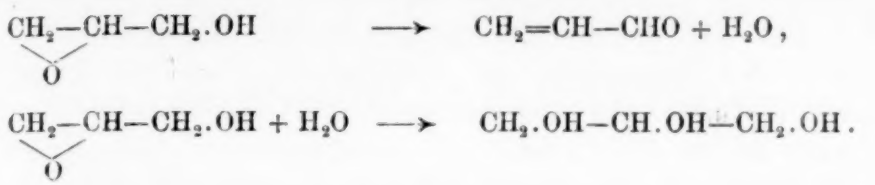
$$CH_2.Cl{-}CH.OH{-}CH_2.OH \quad -HCl \longrightarrow CH_2{-}CH{-}CH_2.OH.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown O \diagup$$

Die Analogie zwischen dem Glycidalkohol und dem cyclischen Oxydalkohol hinsichtlich der Wasserempfindlichkeit ließ erwarten, daß eine bei dem Grundstoff erfolgreiche Methode sich auf die Homologen übertragen lassen würde. Eine in der Literatur vorhandene, von Bigot[1]) angegebene Methode diente zur Kontrolle der eigenen Versuche. Nach dieser Methode wird die intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung durch die Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung des Monochlorhydrins bewirkt. Wegen der Möglichkeit zahlreicher Komplikationen wurde dieses Verfahren nicht auf das cyclische Chlorglykol angewandt. Die eigenen Versuche zur Glycidalkoholgewinnung ließen zwei störende Momente erkennen:

1. Die Neutralisationswärme ist infolge der leichten Chlorwasserstoffabspaltung so groß, daß eine thermische Zersetzung des gebildeten Glycidalkohols eintritt. Hierdurch entstehen Acrolein und Glycerin nach folgenden Gleichungen:

---

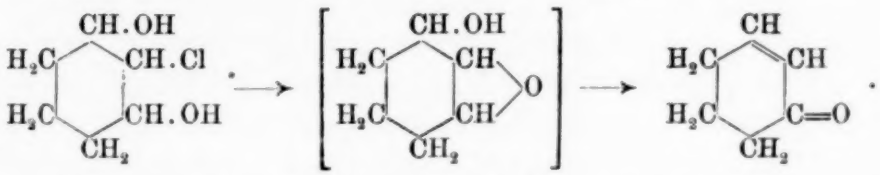
[1]) Ann. chim. phys. [6] 22, 482.



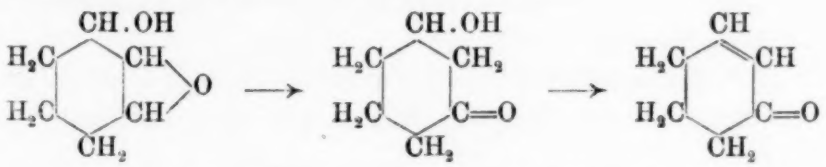
2. Durch das Neutralisationswasser findet eine Hydratisierung des Glycidalkohols zu Glycerin statt.

Bei Anwendung eines Gemisches von calcinierter Soda und Gips gelang es, beide Übelstände zu vermeiden, und in 50 prozent. Ausbeute zum Glycidalkohol zu kommen. Die Salzsäureabspaltung findet hier nicht spontan, sondern erst bei schwacher Erwärmung statt, während das gebildete Wasser vom Gips abgebunden wird.

Die Übertragung dieser Methode auf das Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 führte nicht zur Bildung des Cyclohexanol-1-oxyds-2,3, sondern es resultierte Δ^2-Cyclohexenon-1.

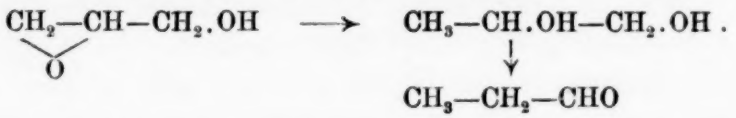


Dieser Befund wurde durch Darstellung des Semicarbazons vom Δ^2-Cyclohexenon-1, sowie durch die Hydrierung zum Cyclohexanon sichergestellt. Da das Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 unzersetzt destillierbar ist, so erscheint seine thermische Zersetzung, analog der des Glycidalkohols zu Acrolein, nicht wahrscheinlich. Es muß daher Umlagerung des intermediär gebildeten Oxydalkohols zum β-Oxyhexanon durch chemische Einwirkung und nachfolgende Wasserabspaltung aus diesem β-Oxyketon angenommen werden.



Es war beabsichtigt, die Oxydalkohole auf die Anlagerung von Wasserstoff hin zu untersuchen. Hierbei konnten 1,2-Diole oder 1,3-Diole gebildet werden und bei gleichartigem Verhalten beider Oxydalkohole hätte sich even-

tuell eine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Infolge des Mißlingens der Herstellung von Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 blieben diese Versuche auf den Glycidalkohol beschränkt. Dieser lieferte bei der Hydrierung Propandiol-1,2, das mit verdünnter Schwefelsäure in Propionaldehyd überging.



Das Δ^2-Cyclohexenon-1 konnte leicht aus dem Δ^2-Cyclohexenol-1 durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen werden. Versuche, das Cyclohexenon-1-oxyd-2,3 mittels Benzopersäure darzustellen, unterblieben, da nach älteren Erfahrungen die Benzopersäuremethode gegenüber ungesättigten Ketonen versagt.[1]) Dagegen wurde versucht, auf Grund der Erfahrungen von Wienhaus und Schumm,[2]) sowie von Kötz und Hoffmann[3]) mit Hilfe der Weitzschen Methode mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zum Cyclohexenonoxyd zu gelangen. Der Versuch mißlang. Ob der Mißerfolg auf das Ausbleiben der Einwirkung zurückzuführen ist, oder ob eine nachträgliche Zersetzung des gebildeten Oxydes unter Zurückbildung des Ausgangsstoffes, wie sie Kötz und Hoffmann für das Oxyd des Δ^1-p-Menthenons-3 annehmen, läßt sich nicht entscheiden.

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^2-Cyclohexenon-1 ist bereits behandelt worden.

Die Versuche am Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 hatten gezeigt, daß die Hydroxylgruppe in diesem Molekül stark gelockert ist. Angesichts der hierdurch begründeten Tendenz zur spontanen Wasserabspaltung mußte auf Versuche, mittels Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Oxydketon zu kommen, verzichtet werden.

Von anderer Seite wird versucht, über das Brom-2-oxy-3-cyclohexanon-1 mit tertiären Basen zum Ziel zu gelangen.

---

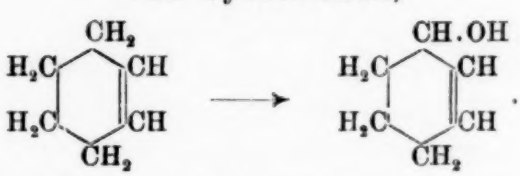
[1]) Bodforss, Die Äthylenoxyde, S. 26 (1920).
[2]) Diss. Göttingen, 1922.
[3]) Dies. Journ. [2] **110**, 121 (1925).

Versuche.

Herstellung von kolloidalem Osmium.

Die bei der Autoxydation des Cyclohexens als Katalysator verwendete Auflösung von kolloidalem Osmium wurde wie bei Wienhaus und Schmidt[1]) hergestellt: Etwa 0,25 g Osmium wurden im Schiffchen in einem kurzen Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom zu schwacher Rotglut erhitzt. Als Vorlage diente eine an das Verbrennungsrohr angeschmolzene Waschflasche, die in einer Kältemischung stand. Der Sauerstoff aus der Bombe wurde erst mit Kalilauge gewaschen und dann mit Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Hinter der Vorlage befand sich eine leere Sicherheitsflasche und ein Kolben mit Kalilauge. Das gebildete Osmiumtetroxyd sublimierte in die Vorlage hinein, und wurde nach beendeter Verbrennung mit sorgfältig gereinigtem Aceton aufgenommen. In die Acetonlösung, die in der Waschflasche verblieb, wurde hierauf Acetylen eingeleitet. Das Acetylen, aus Calciumcarbid und Wasser gewonnen, passierte zur Reinigung ein U-Rohr mit Chlorkalk, eine Waschflasche mit angesäuerter Kupfersulfatlösung und zwei weitere Waschflaschen mit 50 prozent. Chromsäurelösung. Nach Verdrängung des Sauerstoffes wurde die Apparatur abgesperrt, und so eine Einwirkung des Acetylens unter gelindem Druck hervorgerufen. Die Acetonlösung färbte sich hierbei blau-schwarz durch Ausfällung von kolloidalem Osmium. Von dieser Lösung, die in etwa 50 ccm Aceton 0,25 g Osmium enthielt, genügten wenige Tropfen zur Autoxydation von 200 g Cyclohexen.

Gewinnung von Δ^2-Cyclohexenol-1 durch Autoxydation von Cyclohexen,

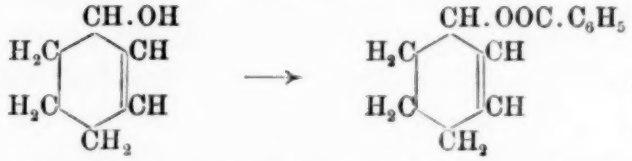


200 g Cyclohexen wurden mit einigen Tropfen der kolloidalen Osmiumlösung versetzt und in einer großen Ente 2 bis

[1]) Diss. Göttingen 1925.

3 Tage lang mit Sauerstoff geschüttelt. Die Sauerstoffaufnahme erfolgte zu Beginn der Oxydation oft so begierig, daß Erwärmung eintrat. Später war der Sauerstoffverbrauch langsamer und kam schließlich fast zum Stillstand. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Sauerstoffs schwankte zwischen 20—30 Liter. Das gebildete Wasser sammelte sich als dunkelbraune Flüssigkeit am Boden, während das Cyclohexen sich gelblich färbte. Von dem Oxydationsgemisch, das nach Willstätter als Hauptprodukte Δ^2-Cyclohexenol-1, Cyclopentenaldehyd und Adipinsäure enthält, nach den im Laufe der Untersuchung gewonnenen Erfahrungen auch Δ^2-Cyclohexenon-1, wurde zunächst das unverändert gebliebene Cyclohexen abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 10—12 mm Druck ging das Δ^2-Cyclohexenol-1 mit Cyclopentenaldehyd und Δ^2-Cyclohexenon-1 zusammen zwischen 60—80° über. Im Kolben blieb stets ein erheblicher, stark sauer reagierender Rückstand zurück. Bei der Isolierung des Δ^2-Cyclohexenols-1 aus dem Destillat nach Willstätter über das Naphthylurethan konnte dieses in reichlicher Menge mit dem Schmp. 156° erhalten werden. Es lieferte aber nach der Verseifung nur sehr geringe Mengen des Alkohols. Das Destillat wurde daher mit etwa der Hälfte seines Volumens Bisulfitlauge geschüttelt. Der durch reichliche Abscheidung der Bisulfitverbindungen des Cyclopentenaldehyds und Δ^2-Cyclohexenons-1 entstandene weiße Brei wurde mit Äther angerührt. Das Filtrat wurde durch Ausschütteln mit verdünnter kalter Kalilauge von seinen sauer reagierenden Bestandteilen befreit, mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei der ersten Destillation ging der Rückstand fast restlos zwischen 57 und 65° bei 10—15 mm Druck über, bei der zweiten Destillation unter gleichem Druck innerhalb 2—3° um 60° herum. Eine völlige Reinigung ließ sich durch mehrfache Wiederholung der Destillation nicht erreichen. Das Destillat reagierte stets noch schwach sauer und gab mit Eisenchlorid deutliche Braunfärbung. Die Ausbeute an Δ^2-Cyclohexenol-1 schwankte in Übereinstimmung mit der aufgenommenen Sauerstoffmenge zwischen 20 und 30 g. Cyclopentenaldehyd und Δ^2-Cyclohexenon-1 konnten in ihm durch Semicarbacid nicht mehr nachgewiesen werden.

Darstellung des Benzoesäureesters des Δ^2-Cyclohexenols-1,



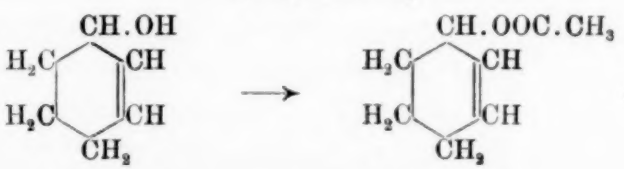
In 10 g Pyridin wurden 5 g Δ^2-Cyclohexenol-1 gelöst und in die mit Wasser gekühlte Lösung in kleinen Anteilen 7 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Hierauf wurde die Reaktionsmischung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Beim Ausgießen in verdünnte Schwefelsäure schied sich der Ester als gelbes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung wurde der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 15 mm Druck ging der Hauptanteil unter beständigem Steigen des Thermometers von 140—190° über. Nach mehrfach wiederholter Fraktionierung dieses Anteils gelang es, ihn zum größten Teil zwischen 160 und 165° bei 15 mm Druck zu destillieren. Diese Fraktion repräsentierte sich als wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, das bei der Verseifung Benzoesäure lieferte und durch die Trägheit gegenüber Permanganat und Bromlösung auffiel. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 8 g.

$d_{15}^{20} = 1{,}0831.$

0,1238 g gaben 0,3512 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	77,2	77,39 %
H	6,9	7,06 „ .

Darstellung des Essigsäureesters des Δ^2-Cyclohexenols-1,



Es wurden zwei Wege eingeschlagen:

5 g Δ^2-Cyclohexenol-1 in 15 g Pyridin gelöst, wurden mit 10 g Acetylchlorid versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ent-

sprechend der bei der Benzoylierung gegebenen Darstellung. Der Ester siedete unter 12—15 mm Druck bei 62—63°. Ausbeute: 3,5 g.

Die von Bertram und Gildemeister[1]) zur Acetylierung von Geraniol benutzte Methode wurde auf den vorliegenden Fall übertragen. 10 g Δ^2-Cyclohexenol-1 wurden am Rückflußkühler 2 Stunden lang mit 20 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Hierauf wurde das Säureanhydrid durch Kalilauge zerstört, die Lösung ausgeäthert und der Rückstand des ätherischen Auszuges im Vakuum destilliert. Bei der zweiten Destillation ging der Ester bei 12 mm Druck um 62° über. Ausbeute an analysenreinem Ester: 8 g.

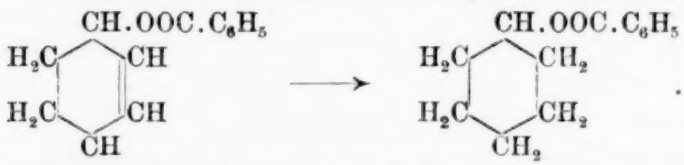
Das Δ^2-Cyclohexenylacetat ist ein wasserklares Öl, das im Gegensatz zu Benzoesäureester Permanganat und Bromlösung sofort entfärbt. Es fällt auf durch einen intensiven, angenehm aromatischen Geruch, der lebhaft an den des Amylacetates erinnert.

$d_{15}^{20} = 0{,}9985.$

0,1222 g gaben 0,3068 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	68,6	68,49 %
H	8,6	8,69 „.

Darstellung des Benzoesäurecyclohexylesters durch Reduktion des Cyclohexenylbenzoates.



Als Katalysator bei der Hydrierung des ungesättigten Esters zum gesättigten diente palladinierte Knochenkohle. Zu dem reduzierten Katalysator wurde eine absolut-ätherische Lösung von 7,5 g des ungesättigten Benzoesäureesters gegeben und dann die Ente geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam. In 24 Stunden wurden 800 ccm Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung des Enteninhaltes lieferte 6 g gesättigten Ester, der bei 145—150° unter 11 mm Druck

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1339.

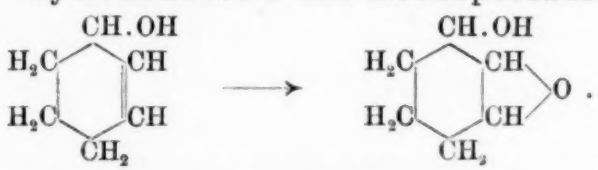
destillierte.[1]) Gegen Permanganat und Brom verhielt er sich indifferent. Zur Identifizierung des so gewonnenen Benzoesäurecyclohexylesters wurden die 6 g Ester durch 16 stündiges Kochen mit 10 prozent. Kalilauge unter Rückfluß verseift. Der ätherische Auszug lieferte Cyclohexanol. Das bei 65—70° unter 10 mm Druck übergehende Öl gab nach scharfem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid ein Urethan vom Schmp. 81—82°. Beim Ansäuern der ausgeätherten Lösung fiel Benzoesäure aus (Schmp. 121°).

Darstellung des Essigsäurecyclohexylesters durch Reduktion des Essigsäurecyclohexenylesters,

7 g des ungesättigten Esters, in ätherischer Lösung mit Palladium–Knochenkohle und Wasserstoff geschüttelt, nahmen in einer Stunde 1100 ccm Wasserstoff auf. Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes ergab den bei 170° unter gewöhnlichem Druck siedenden Essigsäurecyclohexylester.[2]) Versuche mit Brom und Permanganat bestätigten den gesättigten Charakter des hydrierten Esters.

Durch 10 prozent. Kalilauge ließ sich bei 10 stündigem Kochen restlose Verseifung bewirken. Der Ätherauszug enthielt bloß Cyclohexanol, das nach der Destillation durch das Urethan vom Schmp. 82° charakterisiert werden konnte. Die wäßrige Lösung wurde eingedampft und gab die Kokodylreaktion.

Darstellung von Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 aus Δ^2-Cyclohexenol-1 mit Benzopersäure,



1. In eine nach der Vorschrift von Kötz und Steche[3]) hergestellte Lösung von Benzopersäure wurde die dem aktiven

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1014.
[2]) Baeyer, Ann. Chem. **278**, 99 (1893).
[3]) Dies. Journ. [2] **107**, 203 (1923).

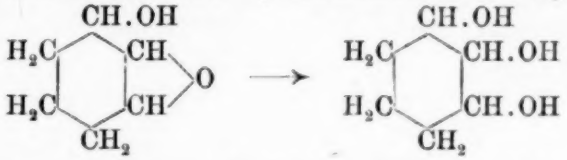
Sauerstoff äquivalente Menge Δ^2-Cyclohexenol-1 eingegeben. Eine Einwirkung war nicht erkennbar. Die Temperatur blieb unverändert, der Gehalt der Lösung an aktivem Sauerstoff nahm ganz allmählich ab. Die Aufarbeitung nach der oben angeführten Vorschrift lieferte unverändertes Δ^2-Cyclohexenol-1 zurück.

2. In eine Benzopersäurelösung, die 1,6 g aktiven Sauerstoff enthielt, wurden 30 g Δ^2-Cyclohexenol-1, also der dreifache Überschuß der theoretisch erforderlichen Menge, eingegeben. Durch erhebliche Erwärmung zeigte sich eine sofortige Reaktion an. Über Nacht war alle Benzopersäure verbraucht. Die einzelnen Operationen der Aufarbeitung, Neutralisation der Benzoesäure durch Kalilauge, Filtration und Abtrennung der Chloroformlösung von der wäßrigen Lösung, wurden rasch nacheinander durchgeführt. Diesem Umstand wird es zuzuschreiben sein, daß sich einige Gramm Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 gewinnen ließen, während die Hauptmenge des gebildeten Oxydes durch die wäßrige Kalilauge zum Trioxycyclohexan hydratisiert und gelöst worden sein mag. Bei der Destillation des Chloroformrückstandes stieg das Thermometer, nachdem der größte Teil des überschüssigen Δ^2-Cyclohexenols-1 übergegangen war bei 15 mm Druck stetig bis gegen 90°. Die Fraktion 70—90° wurde getrennt aufgefangen und für sich rektifiziert. Trotz wiederholter Destillation konnte kein einheitlicher Siedepunkt erkannt werden. Die Ausbeute betrug knapp 3 g. In Anbetracht der schlechten Ausbeute und der Schwierigkeit, die vorliegende geringe Menge durch Fraktionieren von Δ^2-Cyclohexenol-1 zu trennen, wurde auf eine Analyse des so gewonnenen Oxydes verzichtet und dasselbe in rohem Zustande weiter verarbeitet.

Versuch, durch Einwirkung von Benzopersäure auf den Essigester des Δ^2-Cyclohexenols-1 zum Oxydester zu gelangen.

In eine Benzopersäurelösung wurde die theoretisch erforderliche Menge von Essigsäurecyclohexenylester eingegeben. Eine Einwirkung fand nicht statt. Der angewandte Ester ließ sich unverändert zurückgewinnen. Bei Anwendung eines dreifachen Überschusses an Ester war der Erfolg kein besserer. Der Ester wurde wiedergewonnen.

Darstellung von 1,2,3-Trioxycyclohexan durch Hydratisierung des Cyclohexenol-1-oxyds-2,3,

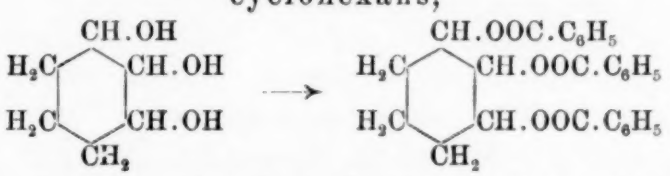


Die gesamte Menge des mit Hilfe der Benzopersäuremethode gewonnenen rohen Cyclohexenol-1-oxyds-2,3 wurde mit 5 prozent. Essigsäure eine Stunde lang gekocht. Das Oxyd ging beim Anwärmen leicht in Lösung, abgesehen von einigen Öltropfen, die auch nach dem Kochen nicht verschwunden waren. Dieses Öl erwies sich nach dem Aufnehmen in Äther als Δ^2-Cyclohexenol-1. Die von der Verunreinigung befreite wäßrige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und hinterließ ein dickes, stark mit Essigsäure verunreinigtes Öl. Im Vakuumexsiccator über Ätzkali erstarrte das Öl vollständig. Das Umkrystallisieren gelang aus Alkohol. Das gereinigte Produkt löste sich außer in Alkohol leicht in Wasser und Pyridin, dagegen fast gar nicht in Äther. Eine negativ verlaufende Probe auf Essigsäure bestätigte die Reinheit. Beim Erwärmen einer geringen Menge mit Phosphorsäureanhydrid im Glührohr war Benzolgeruch wahrnehmbar. Der Schmelzpunkt von 108° schließt eine Identität mit dem von Sabatier und Mailhe[1]) durch Hydrierung von Phloroglucin dargestellten 1,2,3-Trioxycyclohexan vom Schmp. 67° aus. Die Möglichkeit der Stereoisomerie macht die Verschiedenheit beider Stoffe erklärlich.

0,1388 g gaben 0,2759 g CO_2 und 0,1144 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	54,5	54,23 %
H	9,1	9,22 „ .

Darstellung des Tribenzoats des 1,2,3-Trioxycyclohexans,



Die gesamte vorhandene Menge des 1,2,3-Trioxycyclohexans, 0,5 g, wurde in Pyridin gelöst und mit Benzoylchlorid

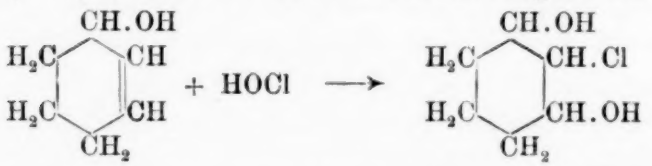
[1]) Chem. Zentralbl. **1908**, II, 240.

versetzt. Die Aufbereitung des Reaktionsgemisches lieferte ein krystallisiertes, in Äther lösliches Produkt, das durch Benzoesäure verunreinigt war. Es war schwierig, die Benzoesäure restlos zu entfernen. Erst nach wiederholtem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter kalter Kalilauge ließ sich das Benzoylderivat rein erhalten. Die Ausbeute war sehr gering. Die zur Mikroanalyse verwandte Substanz besaß den Schmp. 165°.

3,200 mg gaben 8,470 mg CO_2 und 1,699 mg H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_6$:		Gefunden:
C	72,9	72,21 %
H	5,4	5,94 „ .

Darstellung von Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 aus Δ^2-Cyclohexenol-1 und unterchloriger Säure,



Die Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^2-Cyclohexenol-1 wurde zunächst nach der von Reyle[1]) ausgearbeiteten Methode durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine wäßrige Suspension von Chlorkalk und Δ^2-Cyclohexenol-1 versucht. Der Versuch blieb erfolglos. Das Chlorglykol ließ sich nicht durch Wasserdampfdestillation reinigen. Außerdem deutete eine allmähliche Dunkelfärbung der Lösung auf sekundäre Reaktionen hin.

Beim Eingeben von Δ^2-Cyclohexenol-1 in eine wäßrige Lösung von unterchloriger Säure, die nach Wohl[2]) aus Natriumbicarbonat und Chlor hergestellt worden war, zeigte sich sofort eine schwache Verfärbung, die rasch dunkel wurde. Vermutlich stellte die schwache Alkalität der Chlorkalk- und Bicarbonatlösungen den störenden Faktor bei diesen Versuchen dar.

Bei Anwendung der gänzlich alkalifreien unterchlorigen Säure nach Reformatzky gelang es, zum gesuchten Additionsprodukt zu kommen. 15 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 250 ccm Wasser suspendiert und bei 0° unter ständigem Rühren ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, bis der größte Teil des Quecksilberoxydes in Lösung gegangen war. Vom Überschuß des Quecksilberoxydes wurde abgesaugt und durch Titration der Gehalt der Lösung an unterchloriger Säure ermittelt. Nach Zusatz der äquivalenten Menge Δ^2-Cyclohexenol-1 fand augen-

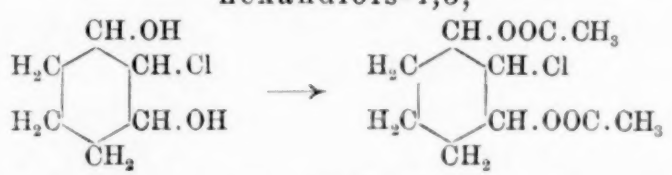
[1]) Diss. Göttingen 1923. [2]) Ber. **40**, 94 (1907).

blicklich Addition unter erheblicher Erwärmung statt. Die klare Lösung, die auch nach mehreren Stunden noch keine Verfärbung zeigte, wurde mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen dickflüssigen Rückstand, der bei Destillationsversuchen unter Chlorwasserstoffabspaltung verharzte. Sich selbst überlassen war die Masse nach 2 Tagen zu einer weißen, butterweichen Paste erstarrt. Durch Aufstreichen auf Ton konnte diese Paste von ihren flüssigen Anteilen befreit werden. Der feste Anteil wurde aus einem Gemisch von leicht siedendem Petroläther und hochsiedendem Ligroin mehrfach umkrystallisiert und so in reinen, weißen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Auffällig war, daß beim ersten Lösungsversuch die Krystallmasse nicht restlos in Lösung ging, sondern einen erheblichen öligen Rückstand hinterließ. Die reinen Krystalle lösten sicht leicht in Wasser, Alkohol, Petroläther, schwerer in Ligroin und Äther. Sie zeigten den Schmp. 90°. In besserer Ausbeute ließ sich das feste Produkt durch Anrühren der halbfesten Masse in möglichst wenig Äther und Absaugen gewinnen. Nach mehrfacher Umkrystallisation aus Äther zeigten die auf solche Weise gewonnenen Krystalle den Schmp. 135°. Das Präparat war grobkrystallin, die Krystallform trigonal oder hexagonal. Die Schmelzpunktdifferenz der beiden Präparate läßt sich nur durch Raumisomerie erklären. Die zweite Art der Aufbereitung ermöglichte die Verarbeitung des Filtrates, indem sich die Verunreinigung anreichert, auf Chlor-2-cyclohexenon-1.

0,1195 g gaben 0,1146 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	23,55	23,73 %.

Darstellung des Diessigesters des Chlor-2-cyclohexandiols-1,3,



Da eine Trennung der möglicherweise vorliegenden beiden Stellungsisomeren des Chlorcyclohexandiols durch Destillation nicht möglich war, so sollte versucht werden, durch Acetylierung

der Hydroxyle zu destillierbaren Derivaten zu kommen. Zu diesem Zwecke wurde rohes Chlorglykol in absolutem Benzol gelöst und mit Acetylchlorid gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lieferte zwei verschiedene Stoffe: einen krystallinen, der später als Chlor-2-cyclohexenon-1 identifiziert werden konnte, und ein unter 13—15 mm Druck von 140—145° siedendes Öl. Beide wurden analysiert. Die bei 70° schmelzenden Krystalle wurden zunächst auf Grund der Analyse für ein Chlorcyclohexanon gehalten, das aus dem Chlor-3-cyclohexandiol-1,2 durch Wasserabspaltung und Umlagerung entstanden sein konnte. Die Analyse des Öles ließ auf den gewünschten, jedoch durch Chlorketenon verunreinigten Ester schließen.

Zur Reindarstellung dieses Esters wurde nun ein anderer Weg gewählt. Das rohe Chlorglykol wurde mit 30 prozentiger Schwefelsäure bis zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte Chlorketenon aus. Durch Wasserdampf ließ es sich restlos entfernen. Die schwefelsaure Lösung wurde ausgeäthert und ein Teil des ätherischen Auszuges zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Öl war am anderen Tage zu Krystallbrei erstarrt, die unverändertes Chlorglykol darstellten. Da sich kein scharfer Schmelzpunkt feststellen ließ, wurde die Substanz zur Kontrolle analysiert.

0,2506 g gaben 0,2365 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	23,55	23,35 %.

Die Hauptmenge des Auszuges wurde nach Einengen und Trocknen 2 Stunden lang am Rückflußkühler mit Acetylchlorid gekocht. Die Aufarbeitung der Acetylierung lieferte ein klares Öl, das bei der ersten Destillation unter 15 mm Druck von 140—150° überging. Bei Wiederholung der Fraktionierung siedete der Ester zwischen 140 und 145° bei 12—15 mm Druck. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 10 g rohem Chlorglykol 4,5 g reinen Ester.

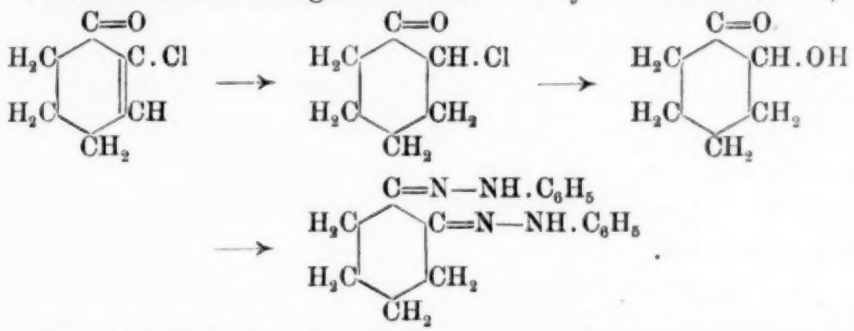
$d_{15}^{20} = 1{,}1989$.

0,3923 g gaben 0,2434 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_4Cl$:		Gefunden:
Cl	15,15	15,35 %.

Eine Probe des Diacetats wurde der Verseifung mit schwach verdünnter Salzsäure unterworfen. Nach 12 stündigem Kochen unter Rückflußkühlung war der Ester gelöst. Der Ätherauszug hinterließ beim Verdampfen ein langsam erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren zeigten die Krystalle einen unscharfen Schmelzpunkt um 127°. Sie erwiesen sich nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften als identisch mit dem oben beschriebenen Ausgangsstoff.

Charakterisierung des Chlor-2-cyclohexenons-1,



1. Versuch der Acetylierung. Der bei dem zuvor beschriebenen Versuch als Nebenprodukt erhaltene krystalline Stoff vom Schmp. 70° zeigte bei der Untersuchung stark ungesättigten Charakter. Um der Möglichkeit Rechnung zu tragen, daß durch die Schwefelsäure Wasserabspaltung herbeigeführt worden war unter Bildung eines ungesättigten Chloralkohols, wurden zwecks Prüfung auf eine Hydroxylgruppe 0,5 g der Krystalle in Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Erkalten wurde in wenig Wasser ausgegossen, mit Natriumdicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherauszuges war unverändertes Ausgangsmaterial.

2. Katalytische Reduktion. 0,5 g des festen Stoffes wurden in methylalkoholischer Lösung mit Palladiumchlorürlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Gasaufnahme war nach einer Stunde beendet. Der Enteninhalt wurde in Äther ausgegossen, vom Wasser abgetrennt und nach Trocknung über Chlorcalcium fraktioniert destilliert. Bei 80–85° und 12 mm Druck ging ein Öl über, dessen Siedepunkt mit dem von Kötz und Elling[1]) für Chlor-2-cyclohexanon-1 gefundenen übereinstimmt.

[1]) Diss. Göttingen 1922, S. 19.

3. Herstellung des Oxyketons aus dem Chlorketon. Benutzt wurde die von Sirringhaus[1]) ausgearbeitete Vorschrift. 0,5 g des Reduktionsproduktes wurden mit einer Lösung von 1,5 g Kaliumcarbonat in 2,5 g Wasser geschüttelt. Nach mehreren Stunden schwamm das Oxyketon als feste Kugel in der Lösung. Es wurde mit wenig Äther verrieben, auf Ton gestrichen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der von Bouveault[2]) angegebene Schmp. 113° wurde nicht ganz erreicht, die Krystalle waren bei 108° geschmolzen.

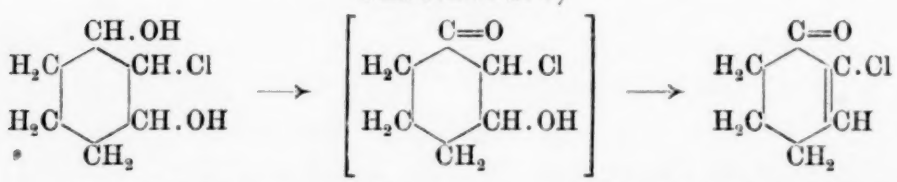
4. Darstellung des Osazons des α-Oxyhexanons. Nach Kötz und Takens wurden 0,5 g Oxyketon mit 2 g Phenylhydrazin und 1 g Eisessig in 7 g Wasser gelöst und auf dem Sandbade gekocht. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelbbraunes Öl aus, das beim Erkalten erstarrte. Die gelben Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 151—152°.

5. Eigenschaften des Chlor-2-cyclohexenons-1. Das ungesättigte Keton krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol entweder in rein weißen Schuppen von starkem Perlmutterglanz oder in ebensolchen kurzen Nadeln. Bei rascher Krystallisation in Kältemischung entstehen Nadeln, beim Eindunsten stark verdünnter Lösungen Schuppen. Beide Formen schmelzen bei 70°.

3,819 mg gaben 1,023 mg Cl_2.

Berechnet für C_6H_8OCl:		Gefunden:
Cl	26,96	26,84 %.

Oxydation des Chlor-2-cyclohexandiols-1,3 mit Chromsäure,

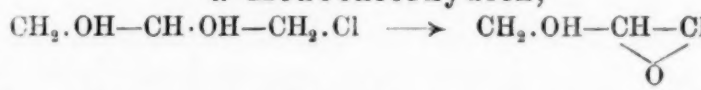


Zur Oxydation mit Chromsäure wurde mit Schwefelsäure behandeltes, durch Wasserdampfdestillation vom Chlorketenon befreites Chlorglykol verwendet. Bei Versuchen mit Beckmannscher Chromsäurelösung ließ sich nur Phenol nachweisen. 2 g Chlorglykol wurden mit Chromsäurelösung in der Kälte

[1]) Diss. Göttingen 1912, S. 31. [2]) Compt. rend. **142**, 1087.

stehen gelassen, dann ausgeäthert und der Äther im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der dunkelgrüne Rückstand wurde zur Entfernung der Salzsäure schwach erwärmt, wobei starke Chlorwasserstoffnebel entwichen. Aus der Schmelze ließ sich durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid kein Fluorescein erhalten. Resorcin konnte also nicht gebildet worden sein. Der wäßrige Auszug gab mit Bleiacetat keinen Niederschlag, der auf Brenzcatechin hätte schließen lassen. Dagegen gab Bromwasser mit der wäßrigen Lösung der Schmelze einen Niederschlag, der durch den Schmelzpunkt 93° als Tribromphenol identifiziert wurde. Tribromresorcin schmilzt bei 111°. Da die Bildung von Phenol nur unter Annahme einer Wasserabspaltung zu erklären ist, wurden die Versuche unter Vermeidung der Schwefelsäure mit reiner Chromsäure fortgesetzt. Bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel ließ sich weder Resorcin, noch Brenzcatechin nachweisen. Verdünnte wäßrige Chromsäure griff Chlorglykol in der Kälte überhaupt nicht an. Bei Einwirkung in der Hitze resultierte Chlor-2-cyclohexenon-1. In eine zum Sieden erhitzte wäßrige Lösung von 0,5 g reinsten Chlorglykols wurde eine gleichfalls heiße wäßrige Lösung von 0,5 g Chromsäureanhydrid eingegeben. Das Gemisch wurde unter Rückflußkühlung bis zur Ausscheidung von Chromioxyd auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Oxydschlamm ließ sich Chlor-2-cyclohexenon-1 ausäthern, kenntlich am Schmelzpunkt 70°, sowie an den physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Darstellung von Glycidalkohol aus α-Monochlorhydrin,



Zur Chlorwasserstoffabspaltung aus dem α-Monochlorhydrin des Glycerins diente zunächst das von Bigot angegebene Verfahren. 25 g α-Monochlorhydrin wurden in 70 g absolutem Äther gelöst und mit 4,2 g Natrium am Rückflußkühler zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verlief sehr träge. Die Wasserstoffentwicklung hatte auch nach 12 stündiger Einwirkung noch nicht aufgehört. Um nicht durch Alkoholatbildung Verluste zu erleiden, wurde der Versuch abgebrochen.

Die ätherische Lösung wurde vom Bodensatz abgegossen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand ging bei der Vakuumdestillation unter 14—16 mm Druck zwischen 70 und 80° über. Ausbeute: 7 g der Fraktion 70—80°.

α-Monochlorhydrin wurde mit gepulvertem Ätzkali zusammengebracht. Es trat sofort explosionsartige heftige Reaktion ein unter völliger Verharzung und starkem Geruch nach Acrolein.

Das gepulverte Ätzkali wurde mit Calciumoxyd gemischt angewandt. Das Calciumoxyd sollte zur Abbindung des Neutralisationswassers dienen. Auch dieser Versuch lieferte bei heftiger Reaktion nur verharzte Massen.

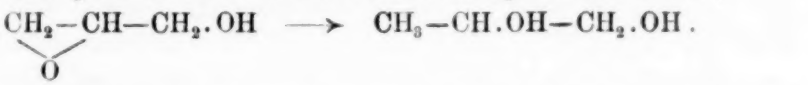
Um die Bildung von Wasser zu vermeiden, wurde die Chlorwasserstoffabspaltung mit Natriumsulfid versucht. Der Versuch mißlang, da auch das Sulfid zu heftig einwirkt.

Mit calcinierter Soda reagierte Monochlorhydrin beim Anwärmen auf dem Wasserbade unter ruhiger Kohlensäureentwicklung bei 60—80°. Das Reaktionsgemisch blieb weiß und roch nur schwach nach Akrolein. Die von dem Salzgemisch abgesaugte Flüssigkeit erwies sich als reines Glycerin. In diesem Falle war demnach keine thermische Zersetzung des gebildeten Glycidalkoholes eingetreten, dagegen hatte das Neutralisationswasser Hydratisierung bewirkt.

Bei der Wiederholung des Versuches wurde der calcinierten Soda Gips beigemengt, um das schädliche Wasser abzubinden. Die Gipsmenge wurde so berechnet, daß sie zur Bildung des Hemihydrates $2CaSO_4.H_2O$ ausreichte. Die Erfahrung lehrte bald, daß man die stöchiometrischen Verhältnisse verlassen darf. Die Ausbeute litt nicht, bei erheblicher Reduktion des Gipsquantums, dagegen erwies sich ein Überschuß von Soda als notwendig. Die lockere Paste aus gleichen Teilen Monochlorhydrin, Gips und Soda wurde auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang bei 80° gehalten. Nach dieser Behandlung lieferte die Masse, in einem Destillierkolben unter 15 mm Druck vorsichtig erwärmt, in 50—60 prozent. Ausbeute reinen Glycidalkohol. Von 60—100° ging der Glycidalkohol tropfenweise im Laufe von 2—3 Stunden über. Bei der nachfolgenden Rektifizierung siedete die ganze Menge bei 15 mm Druck zwischen 70 und 80°. Das Salzgemisch im Kolben hielt einen

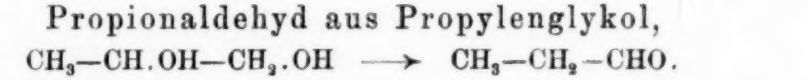
großen Teil der Flüssigkeit auch bei 100° noch zurück, da aber eine Temperatursteigerung bei der Empfindlichkeit des Glycidalkoholes und der Gefahr einer Entwässerung des Gipses nicht ratsam erschien, war eine Erhöhung der Ausbeute nicht möglich.

Katalytische Reduktion des Glycidalkohols,



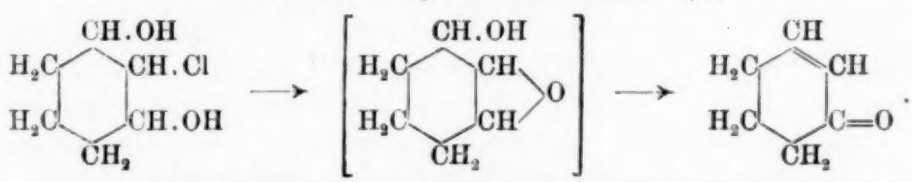
12 g Glycidalkohol wurden in absolut ätherischer Lösung mit Palladium-Tierkohle in der Ente mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme ging anfänglich rasch von statten, später langsamer. Innerhalb von 24 Stunden waren 3,5 Liter Wasserstoff aufgenommen (theoretische Menge 3,72 Liter). In der Ente hatten sich zwei Schichten gebildet, da das entstandene Propylenglykol ätherunlöslich ist. Der Enteinhalt wurde abfiltriert und nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Bei der zweiten Destillation ging die gesamte Menge zwischen 187 und 189° über. Dieser Siedepunkt entspricht dem des α,β-Propylenglykols[1]), während α,γ-Propylenglykol bei 214° siedet.

Propionaldehyd aus Propylenglykol,



Das aus dem vorigen Versuch resultierende Propylenglykol wurde mit 50 prozent. Schwefelsäure kurz erwärmt. Die Lösung zeigte sofort typischen Aldehydgeruch und reduzierte Fehlingsche Lösung sowie alkalische Silberlösung.

Versuch zur Darstellung von Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 aus Chlor-2-cyclohexandiol-1,3,



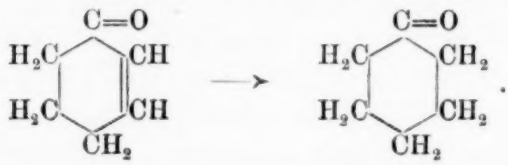
Analog der Darstellung von Glycidalkohol aus α-Monochlorhydrin wurden 10 g Chlorglykol mit 10 g Soda-Gipsgemisch innig verrieben

[1]) Beilstein, III. Aufl., I, S. 261.

und im Vakuum erwärmt. Von 60—100° gingen unter 10—15 mm Druck 7 g Destillat über. Die Flüssigkeit wurde noch mehrmals im Vakuum destilliert. Durch erhebliche Kolbenrückstände verringerte sich die Ausbeute, während zugleich das Siedeintervall sich stark einengte. Bei der sechsten Fraktionierung ging die gesamte Menge von etwa 4 g unter 12 mm Druck zwischen 60 und 61° über. Die Flüssigkeit erwies sich als stark ungesättigt. Sie löste sich ziemlich leicht in Wasser, ohne jedoch durch Wasser chemisch verändert zu werden. Die Analyse stimmte auf Δ^2-Cyclohexenon-1. Auch der Siedepunkt deutete auf das ungesättigte Keton hin (nach Kötz und Grethe[1]) 63° bei 14 mm Druck).

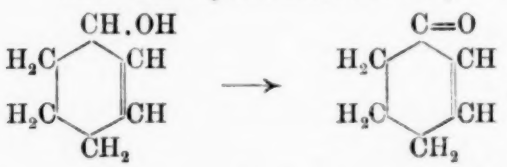
Mit Semicarbacidchlorhydrat und Natriumacetat gab das Destillat sofort ein Semicarbazon vom Schmp. 163°. Grethe gibt 161° an.

Darstellung von Cyclohexanon aus Δ^2-Cyclohexenon-1,



2 g des aus dem vorigen Versuch gewonnenen Δ^2-Cyclohexenons-1 wurden in methylalkoholischer Lösung mit wenigen ccm Palladiumchlorürlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach $^3/_4$ Stunden hörte die Wasserstoffaufnahme auf. Der Inhalt der Ente wurde nach Filtration und Verdampfung des Methylalkohols mit Semicarbazidlösung angesetzt. Das fast augenblicklich gebildete Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 155°.

Darstellung von Δ^2-Cyclohexenon-1 aus Δ^2-Cyclohexenol-1,



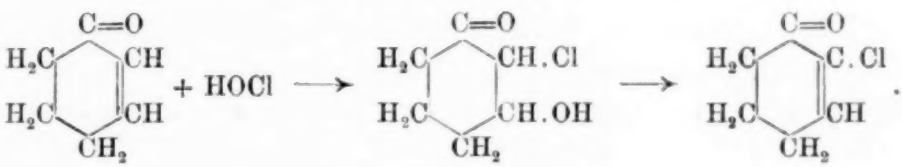
10 g Cyclohexenol-1 wurden unter Eiskühlung im Laufe einer Stunde mit einer Lösung von 10% Kaliumbichromat und 14 g konzentrierter Schwefelsäure in 50 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Am nächsten Morgen wurde das Oxydationsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen, und das Destillat mit reichlichen Mengen Äther ausgezogen. Der über

[1]) Diss. Göttingen 1909, S. 29.

Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug hinterließ eine Flüssigkeit, die bei 18 mm Druck zwischen 65 und 68° destillierte. Die Ausbeute an reinem Δ^2-Cyclohexenon-1 betrug 7 g.

Eine Probe dieses Produktes wurde mit Semicarbazidlösung durchgeschüttelt. Nach wenigen Minuten schied sich das Semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den von Grethe beobachteten Schmelzpunkt von 161—162° zeigte.

Darstellung von Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 aus Δ^2-Cyclohexenon-1 und unterchloriger Säure,



Aus 20 g gelbem Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser wurden durch Einleiten von Chlor 4,9 g unterchlorige Säure hergestellt. Ohne Kühlung wurden 9 g Δ^2-Cyclohexenon-1 hinzugegeben. Die Addition erfolgte nicht augenblicklich, war aber nach einer halben Stunde vollständig. Unter Anwendung von Eiskühlung sind hierfür mehrere Stunden erforderlich. Nach Sättigung mit Kochsalz wurde mit reichlich Äther ausgezogen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Der Versuch, einen Teil des Rückstandes im Vakuum zu destillieren, mißlang. Die Masse schäumte bei der Erwärmung auf und färbte sich braunrot. Beim Erkalten erstarrte das stark nach Phenol riechende Zersetzungsprodukt. Nach der Reinigung konnte es als Chlor-2-cyclohexenon-1 identifiziert werden.

Der ölige Rückstand der ätherischen Lösung war nach 2 Tagen erstarrt. Durch Abpressen auf Ton wurde die Krystallmasse getrocknet und durch Umkrystallisieren aus Äther–Ligroin gereinigt. Die rein weißen Krystalle schmelzen bei 54—55°, sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und fast unlöslich in Ligroin.

0,1402 g gaben 0,1343 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	23,8	23,70 %.

Eine Probe des festen Präparates wurde mit 30 prozent. Schwefelsäure kurz erwärmt und schied sich beim Erkalten als Chlor-2-cyclohexenon-1 aus.

Das analysenreine Produkt war nach wenigen Tagen zu einer feuchten Masse zerschmolzen, die sich nur noch zum Teil in Wasser löste. Das Wasserunlösliche war Chlor-2-cyclohexenon-1.

Versuch der Acetylierung des Chlor-2-oxy-cyclohexanons-1.

Beim Versuche, rohes, mit Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 verunreinigtes Chlorcyclohexandiol mit Acetylchlorid zu acetylieren, war Chlor-2-cyclohexanon-1 erhalten worden. Das Säurechlorid wirkt also wasserentziehend. Den gleichen Mißerfolg hatte ein Versuch die Acetylierung durch Essigsäureanhydrid zu bewirken. Beim Kochen von 2 g Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 mit 10 g Essigsäureanhydrid resultierte Chlor-2-cyclohexenon-1.

Versuch, das Oxyd des Δ^2-Cyclohexenons-1 herzustellen.

Angewandt wurde das Verfahren von Weitz.[1]) 5 g Δ^2-Cyclohexenon-1, in 25 ccm Methylalkohol gelöst, und mit 5 ccm einer vierfach normalen Kalilauge gemischt, wurden auf 0° abgekühlt. 15 ccm 15 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung wurden tropfenweise hinzugegeben. Die Temperatur stieg langsam an. Die Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd mußte deshalb öfters unterbrochen werden. Das rotbraune, trübe Reaktionsgemisch wurde in Wasser ausgegossen und mit Äther aufgenommen. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum ließ sich eine geringe Menge Δ^2-Cyclohexenon-1 zurückgewinnen (erkennbar an der Entfärbung von Permanganatlösung und dem Semicarbazon vom Schmp. 161°). Der größere Teil des Rückstandes verharzte.

[1]) Ber. **54**, 33 (1921).